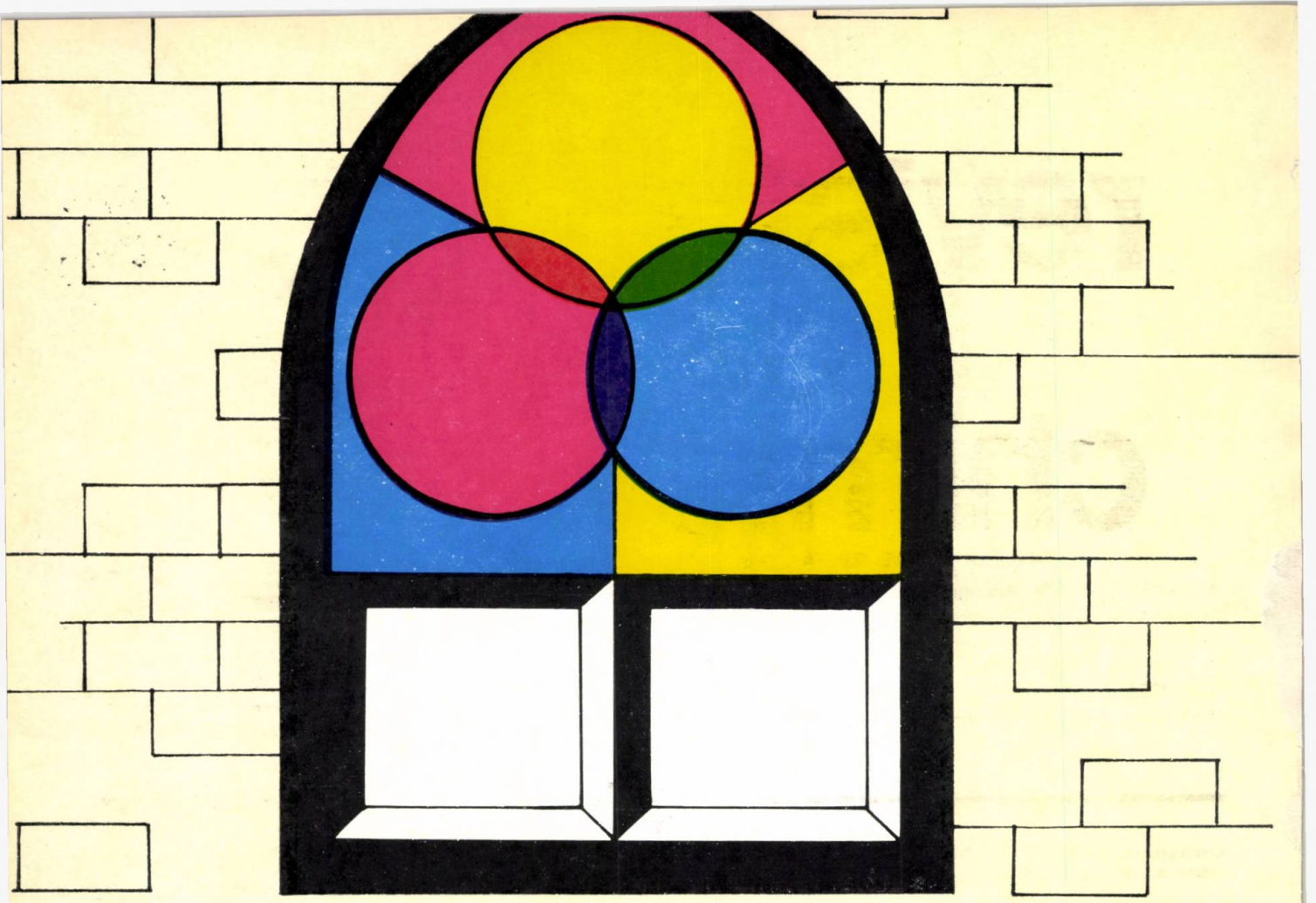
1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Ianuarie 1983
vol. 34 pag. 1—96
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (1) 1—96 (1983)

1



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

about 2.200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods

about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. ● Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697 ● P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Ianuarie 1983
vol. 34 pag. 1—96
Chem. Abstr.:
RCBUAU 34 (1) 1—96 (1983)

1

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

Omagierea tovarășului Nicolae Ceaușescu – sărbătoare a întregii națiuni

Aniversarea zilei de naștere a tovarășei Elena Ceaușescu

G. CARANFIL
Înfăptuirea programului de modernizare a producției și valorificarea superioară a materiilor prime, o mare îndatorire a chimiștilor

C. CÂRLOGANU și M. MUNTEANU
Metanolul și perspectiva utilizărilor sale 1

R. BACALOGLU și I. HAVLIK
Substituții nucleofile în clasa 1, 3, 5-triazinelor. VII. Studiul cinetic al sintezei coloranților reactivi s-triazinici 6

G. ANDREI
Catalizatori de crom/silice pentru polimerizarea etilenei. I. Influența conținutului de crom asupra activității catalizatorilor de crom/silice în reacția de polimerizare a etilenei în fază gazoasă 13

N. I. IONESCU și D. POPESCU
Reactii catalitice eterogene pe ftalocianine 18

D. SĂNDULESCU, M. CIOPEC și O. PÂNTEA
Evaluarea capacității calorice a lichidelor prin metode necalorimetrice 24

I. VODNÀR
Absorbția bioxidului de carbon în peliculă turbulentă de monoetanolamină 33

E. IVANA, L. BEJAN, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, R. VĂLEANU, D. CRIȘAN și I. BUCUR
Structura cărbunelui depus pe catalizatori cu nichel în reacția de conversie a metanului cu vapori de apă 36

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, A. SZÉP și P. CIREBEA
Modelarea procesului de obținere a sodei calcinate în vederea determinării și micșorării coeficienților de consum 40

V. BRÂNZOI și S. STERNBERG
Comportarea la polarizare a cuprului în soluții de alcool metilic și acid clorhidric 48

V. DODON, R. POPESCU, M. LUCA, J. NAUMOVICI SEHTER, T. IVANOVNA BOGDANOVA
și P. PAVLOVICI ZARUDNII
Aprecierea calității compozițiilor petroliere de protecție inhibate, de tip pelicular 52

Ș. TEODORESCU și I. VOICU
Calculul solicitărilor din îmbinările demontabile cu flanșe 57

SCURTE COMUNICĂRI

P. ONU, D. GÂNJU și N. NAUM
Metodă de determinare a conținutului de mordenit, analcim și material amorf din probele de mordenit sintetic 62

S. CREȚU și N. DUMITRU
Considerații cu privire la sinteza γ-dietilpropilendiaminei 63

N. RĂȘANU, B. H. MEMET și E. MACSINIUC
Obținerea hidrocarburilor din metanol 65

C. I. CHIRIAC
O metodă simplă pentru sinteza nitrililor aromatici din aldehide 67

Noutăți pe meridiane 68 • Documentare 74 • Recenzii 17, 23 • Brevete 47, 56, 61

CONTENTS

The Whole Nation Pays Homage to President Nicolae Ceaușescu on His Anniversary

Celebration of Academician Dr. Eng. Elena Ceaușescu's Birthday

G. CARANFIL
Implementation of the Programme of Production Modernization and Turn to Better Account of Raw Materials, an Important Duty of All Chemists

C. CÂRLOGANU, M. MUNTEANU
The Methanol and Perspectives of Its Use 1

R. BACALOGLU, I. HAVLIK
Nucleophylic Substitutions in the 1,3,5-triazine Class. VII. Kinetic Study of the Synthesis of the s-triazinic Reactive Dyestuffs 6

G. ANDREI
Chrome/Silica Catalysts for Ethylene Polymerization 13

N. I. IONESCU, D. POPESCU
Heterogeneous Catalytic Reactions on Ph'alocyanines 18

D. SĂNDULESCU, M. CIOPEC, O. PÂNTEA
Evaluation of the Liquids Caloric Capacity by Non-calorimetric Methods 24

I. VODNÁR
CO_2 Absorption on Monoethanolamine Turbulent Film 33

E. IVANA, L. BEJAN, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, R. VĂLEANU, D. CRIȘAN, I. BUCUR
Structure of the Coal Deposited on Nickel Catalysts in the Reaction of Methane Conversion with Water Vapours 36

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, A. SZÉP, P. CIREBEA
Modelling of the Soda Ash Process with a View to Determine and Reduce the Consumption Coefficients 40

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG
Behaviour of Copper at Polarization in Methylic Alcohol and Hydrochloric Acid Solutions 48

V. DODON, R. POPESCU, M. LUCA, J. NAUMOVICI SEHTER, T. IVANOVNA BOGDANOVA, P. PAVLOVICI ZARUDNII
Qualitative Evaluation of the Film Type Inhibited Oil Compositions for Protections 52

Ș. TEODORESCU, I. VOICU
Determination of Stresses in Flat Gasket Flanged Joints 57

BRIEF REPORTS

P. ONU, D. GÂNJU, N. NAUM
Method for the Determination of the Mordenite, Analcine and Amorphous Material Content in the Synthetic Mordenite Samples 62

S. CREȚU, N. DUMITRU
Considerations on the Synthesis of γ-diethylproilendiamine 63

N. RĂȘANU, B. H. MEMET, E. MACSINIUC
Manufacturing of Hydrocarbons from Methanol 65

C. I. CHIRIAC
A Simple Method for the Synthesis of Aromatic Nitrils from Aldehides 67

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Чествование президента Николае Чаушеску — праздник всего народа

Празднование дня рождения Академик др. инж-Елена Чаушеску

Г. КАРАНФИЛ
Осуществление программы модернизации произ. водства и высшего использования сырья—большое обязательство химиков.

К. КЫРЛОГАНУ, М. МУНТЯНУ
Метанол и перспективы его применения 1

Р. БАКАЛОГЛУ, Я. ХАВЛИК
Нуклеофильные замещения в группе 1,3,5-триазинов VII. Кинетическое изучение синтеза реактивных S-триазинных красителей 6

Г. АНДРЕЙ
Хром/кремнезёмные катализаторы для полимеризации этилена. I 13

Н. И. ИОНЕСКУ, Д. ПОПЕСКУ
Гетерогенные каталитические реакции на фталоцианинах 18

Д. СЭНДУЛЕСКУ, М. ЧОПЕК, О. ПЫНТЯ
Оценка теплоёмкости жидкостей некалориметрическими методами 24

И. ВОДНАР
Абсорбция CO_2 в вихревой пленке моноэтаноламина 33

Е. ИВАНА, Л. БЕЖАН, И. МОЛДОВЯНУ, Н. ДЖЕОРДЖЕСКУ, Р. ВЭЛЯНУ, Д. КРИШАН, И. БУКУР
Структура угля, отлагаемого на никелевых катализаторах в реакции превращения метана водяным паром 36

К. КАЛИСТРУ, К. ЛЕОНТЕ, Л. ИФРИМ, А. СЕП, П. ЧИРСБЯ
Моделирование процесса получения кальцинированной соды с целью определения и уменьшения расходных коэффициентов 40

В. БРЫНЗОЙ, С. ШТЕРНБЕРГ
Поведение меди при поляризации в растворах метилового спирта и хлористого водорода 48

В. ДОДОН, Р. ПОПЕСКУ, М. ЛУКА, Ж. НАУМОВИЧ СЕХТЕР, Т. ИВАНОВНА БОГДАНОВА, П. ПАВЛОВИЧ ЗАРУДНИИ
Оценка качества ингибированных защитных нефтяных композиций пленочного типа 52

Ш. ТЕОДОРЕСКУ, И. ВОЙКУ
Расчет усилий в разъемных фланцевых соединениях 57

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

П. ОНУ, Д. ГЫНЖУ, Н. НАУМ
Метод определения содержания морденита, анальцима и аморфного материала в синтетическом мордените 62

С. КРЕЦУ, Н. ДУМИТРУ
Соображения о синтезе γ-диэтилпропилендиамина 63

Н. РЭШАНУ, Б. Х. МЕМЕТ, Е. МАКСИНЮК
Получение углеводородов из метанола 65

К. И. КИРИАК
Простой метод синтеза ароматических нитрилов из альдегидов 67

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139. C.P. 12—202, România

INHALT

Huldigung des Präsidenten Nicolae Ceaușescu – Feier der ganzen Nation

Geburtstagsfeier der Akademiker Dr. Ing. Elena Ceaușescu

G. CARANFIL
Durchführung des Programms für die Modernisierung der Produktion und die Hochwertung der Rohstoffe, eine grosse Pflicht der Chemiker

C. CÂRLOGANU, M. MUNTEANU
Methanol und dessen Verbrauchsaussichten 1

R. BACALOGLU, I. HAVLIK
Nukleophile Substituierungen in der Klasse der 1,3,5-Triasine. VII. Kinetische Ermittlung der Synthese der reaktiven s-Triasinfarbstoffe 6

G. ANDREI
Chrom/SiO_2-kathalysatoren für die Polymerisation des Äthylens. I 13

N. I. IONESCU, D. POPESCU
Heterogene kathalytische Reaktionen auf Phtalocianyne 18

D. SĂNDULESCU, M. CIOPEC, O. PÂNTEA
Auswertung der kalorischen Fähigkeit der Flüssigkeiten durch nichtkalorimetrischen Methoden 24

I. VODNÁR
CO_2 – Absorption im Monoäthanolamin-Wirbelfilm 33

E. IVANA, L. BEJAN, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, R. VĂLEANU, D. CRIȘAN, I. BUCUR
Struktur der auf Nickelkathalysatoren abgeschiedene Kohle in der Konversionsreaktion des Methans mit Wasserdampf 36

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, AL. SZÉP, P. CIREBEA
Prozessmodellierung der Sodaherstellung zwecks Bestimmung und Senkung der spezifischen Verbrauchswerte 40

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG
Polarisierungsverhalten des Kupfers in Methylalkohol- und Salzsäurelösungen 48

V. DODON, R. POPESCU, M. LUCA, J. NAUMOVICI SEHTER, T. IVANOVNA BOGDANOVA, P. PAVLOVICI ZARUDNII
Qualitätsanforderungen für als korrosionshemmende Filmsichten verwendete Erdölkompositen 52

Ș. TEODORESCU, I. VOICU
Berechnung der Beanspruchungen in den zerlegbaren Flanschverbindungen 57

KURZBERICHTE

P. ONU, D. GÂNJU, N. NAUM
Methode für die Bestimmung des Mordenit-, Analcym- und amorphen Stoffgehaltes in den synthetischen Mordenitproben 62

S. CREȚU, N. DUMITRU
Betrachtungen bezüglich der γ-Diäthylproilendiaminsynthese 63

N. RĂȘANU, B. H. MEMET, E. MACSINIUC
Gewinnung der Kohlenwasserstoffe aus Methanol 65

C. I. CHIRIAC
Ein einfaches Verfahren für die Synthese der aromatischen Nitrile aus Aldehyden 67

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevne nr. 139, C.P. 12—202, România

SOMMAIRE

La nation toute entière rende hommage au Président Nicolae Ceaușescu à l'occasion de son anniversaire

Anniversaire du jour de naissance de l'acad. dr. ing. Elena Ceaușescu

G. CARANFIL
Réalisation du programme de modernisation de la production et de valorisation supérieure des matières premières, un grand devoir des chimistes

C. CÂRLOGANU, M. MUNTEANU
Méthanol et perspective de ses utilisations 1

R. BACALOGLU, I. HAVLIK
Substitutions nucléophiles dans la classe 1,3,5,-triazines. VII. Etude cinétique de la synthèse des colorants réactifs s-triaziniques 6

G. ANDREI
Catalyseurs de chrome/silicium pour la polymérisation de l'éthylène 13

N. I. IONESCU, D. POPESCU
Réactions catalytiques hététogènes sur phtalocyanines 18

D. SĂNDULESCU, M. CIOPEC, O. PÂNTEA
Evaluation de la capacité calorique des liquides par des méthodes non-calorimétriques 24

I. VODNÁR
Absorption du CO_2 en pellicule turbulente de monoéthanolamine 33

E. IVANA, L. BEJAN, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, R. VĂLEANU, D. CRIȘAN, I. BUCUR
Structure du charbon dépôsé sur les catalyseurs à nickel dans la réaction de conversion du méthane à vapeurs d'eau 36

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, A. SZÉP, P. CIREBEA
Modelage du processus d'obtention du carbonate de soude calciné en vue de la détermination et de la diminution des cœfficients de consommation 40

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG
Comportement à la polarisation du cuivre dans des solutions d'alcool méthylique et d'alcool chlorhydrique 48

V. DODON, R. POPESCU, M. LUCA, J. NAUMOVICI SEHTER, T. IVANOVNA BOGDANOVA, P. PAVLOVICI ZARUDNII
Appréciation de la qualité des compositions pétrolières de protection, inhibées, de type pelliculaire 52

Ș. TEODORESCU, I. VOICU
Calcul des sollicitations des joints à brides démontables 57

BREVÈS COMMUNICATIONS

P. ONU, D. GÂNJU, N. NAUM
Méthode de détermination du contenu de mordénite, analcime et matériel amorphe des échantillons de mordénite synthétique 62

S. CREȚU, N. DUMITRU
Considérations concernant la synthèse de diéthylpropïlènediamine 63

N. RĂȘANU, B. H. MEMET, E. MACSINIUC
Obtention des hydrocarbures de méthanol 65

C. I. CHIRIAC
Une méthode simple pour la synthèse des nitriles aromatiques des aldéhydes 67

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

Aniversarea zilei de naștere a tovarășei Elena Ceaușescu

La sediul C.C. al P.C.R. a avut loc în ziua de 7 ianuarie, solemnitatea aniversării zilei de naștere a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român, prim viceprim-ministru al Guvernului Republicii Socialiste România, militant de frunte al partidului, strălucit om de știință, savant de renume mondial.

Această caldă solemnitate a pus pregnant în lumină deosebita prețuire pe care comuniștii, întreaga noastră națiune, o dau îndelungatei și rodnicei activități desfășurate, cu înaltă competență și profund spirit revoluționar, de tovarășa Elena Ceaușescu, activitate consacrată, cu nestrămutată credință comunistă, cauzei partidului, patriei și poporului, edificării societății socialiste multilateral dezvoltate pe pământul României.

În scrisoarea adresată de Comitetul Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român prezentată cu acest prilej s-a reafirmat profunda prețuire de care se bucură tovarășa Elena Ceaușescu în cadrul conducerii partidului și statului, pentru munca neobosită ce o desfășoară cu pasiune revoluționară și înaltă competență, contribuind activ la desfășurarea vieții politice în patria noastră, la ridicarea pe noi culmi a științei, învățământului și culturii, la înfăptuirea întregii politici interne și externe a României socialiste.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, ceilalți tovarăși din conducerea de partid și de stat prezenți la festivitate, au felicitat-o cu căldură pe tovarășa Elena Ceaușescu, în această zi aniversară, urîndu-i ani mulți de viață, fericire, multă sănătate și putere de muncă, noi succese în activitatea sa, realizări tot mai însemnate în îndeplinirea marilor răspunderi ce i-au fost încredințate de partid și popor.

Exprimînd gîndurile și sentimentele împărtășite de toți cetățenii României socialiste în această zi sărbătorească, solemnitatea de la C.C. al P.C.R. a reprezentat vibrantul omagiu adresat de întreaga țară tovarășei Elena Ceaușescu, care, alături de tovarășul Nicolae Ceaușescu, conducătorul iubit al partidului și poporului nostru, și-a adus și își aduce o contribuție de mare însemnătate la elaborarea și înfăptuirea neabătută a politicii interne și externe a partidului și statului, la transpunerea exemplară în fapt a hotărîrilor adoptate de Congresul al XII-lea și Conferința Națională ale P.C.R., la dezvoltarea neîntreruptă a economiei naționale, la sporirea prestigiului și afirmarea științei românești, la creșterea bunăstării materiale și spirituale a poporului, la întărirea independenței și suveranității patriei, la ridicarea ei pe culmi tot mai înalte de progres și civilizație, la promovarea păcii, prieteniei și colaborării între toate națiunile lumii.

„Întregul partid și popor, toți fiii patriei, fără deosebire de naționalitate, subliniază scrisoarea prețuiesc activitatea strălucită pe care o desfășurați pe tărîmul cercetării științifice, contribuția de excepțională însemnătate pe care o aduceți nemijlocit ca om de știință și savant de renume mondial, în fruntea Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, la progresul și înflorirea continuă a științei și culturii noastre socialiste, la promovarea susținută în toate domeniile construcției socialiste din patria noastră a cuceririlor revoluției tehnico-științifice moderne".

Tovarășei Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al Guvernului Republicii Socialiste România, i-au fost adresate, la aniversarea zilei de naștere, numeroase telegrame și scrisori de felicitare venind de pe întreg cuprinsul țării. Cu adîncă emoție și bucurie, semnatarii acestor calde mesaje au urat tovarășei Elena Ceaușescu, remarcabil om politic și de stat, strălucit om de știință, savant de renume mondial, soție și mamă care întruchipează în mod strălucit virtuțile tradiționale ale femeii române, ani mulți și fericiți, sănătate, viață lungă și noi împliniri alături de conducătorul cel mai iubit al națiunii noastre, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, spre binele și fericirea întregului nostru popor, pentru continua înflorire a patriei noastre libere și independente.

În scrisoarea de felicitare adresată de Ministerul Industriei Chimice s-a subliniat: „Pentru noi, oamenii muncii din industria chimică, prezența Dumneavoastră vreme de peste două decenii în fruntea ICECHIM, faptul că în momentul de față, laolaltă cu îndeplinirea funcțiilor de mare răspundere de prim viceprim-ministru al Guvernului și președinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie continuați să vă aflați în fruntea Consiliului de conducere al Institutului Central de Chime, reprezintă un motiv de deosebită mîndrie și satisfacție, o garanție a succeselor noastre viitoare, a dezvoltării pe noi trepte a industriei chimice românești.

Toate telegramele și scrisorile de felicitare au dat glas deosebitei admirații, stimei și recunoștinței pe care întreaga noastră națiune le poartă tovarășei Elena Ceaușescu pentru neobosita activitate pusă în slujba partidului și a patriei, pentru cauza celor mulți, pentru împlinirea idealurilor de libertate socială și națională ale poporului român, căruia i-a dedicat și îi dedică întreaga viață și putere de muncă, pentru înfăptuirea celei mai drepte și mai umane orînduiri pe aceste străvechi meleaguri românești.

Emoționantele mesaje adresate la această zi aniversară au fost străbătute de prețuirea deosebită pe care poporul român o dă contribuției de excepțională valoare a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu la dezvoltarea și modernizarea cercetării științifice din țara noastră, a științei în general, la fundamentarea, elaborarea și traducerea în viață a programelor naționale de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică, ce au făcut obiectul importantelor documente adoptate de Congresul al XII-lea și recenta Conferință Națională ale Partidului.

OMAGIEREA TOVARĂȘULUI NICOLAE CEAUȘESCU— SĂRBĂTOARE A ÎNTREGII NAȚIUNI

Partidul, țara, poporul, în vibrante manifestări au sărbătorit pe eminentul conducător politic, pe strălucitul gînditor și om al acțiunii practice, revoluționarul căruia îi datorăm, începînd de la cel de-al IX-lea Congres, afirmarea fără egal, pe plan intern și internațional, a identității României.

În Sala Palatului Republicii a avut loc, la 25 ianuarie, adunarea solemnă consacrată omagierii a 50 de ani de activitate revoluționară și aniversării zilei de naștere a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România. Organizată de Comitetul Central al Partidului Comunist Român, Consiliul de Stat și Guvernul Republicii Socialiste România, adunarea solemnă a prilejuit manifestarea sentimentelor de adîncă stimă și prețuire pe care cetățenii României socialiste, fără deosebire de naționalitate, le poartă tovarășului Nicolae Ceaușescu.

Cu intensă emoție, bucurie și satisfacție cei prezenți au ascultat Mesajul adresat tovarășului Nicolae Ceaușescu de Comitetul Central al Partidului Comunist Român, Consiliul de Stat și Guvernul Republicii Socialiste România. Mesajul a subliniat că cei aproape 18 ani de cînd tovarășul Nicolae Ceaușescu se află în fruntea partidului și statului au fost cei mai rodnici și bogați în împliniri din întreaga existență a României. Făcînd bilanțul acestei perioade deosebit de fertile, partidul și poporul nostru dau o înaltă apreciere rolului hotărîtor pe care secretarul general al partidului și președinte al României socialiste l-a avut și îl are în dinamizarea întregii opere de construcție a noii societăți în țara noastră, în elaborarea și aplicarea celor mai corespunzătoare soluții pentru accelerarea progresului economic și social al țării, pentru ridicarea întregului popor pe trepte tot mai înalte de bunăstare și civilizație materială și spirituală.

Mesajul a scos în evidență magistrala analiză științifică, materialist-dialectică, pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu a făcut-o realităților și cerințelor obiective ale dezvoltării societății socialiste românești în perioada inaugurată de cel

de-al IX-lea Congres al partidului care au mobilizat puternic energiile și capacitatea de creație ale întregului popor în înfăptuirea programelor de dezvoltare economică, socială și culturală a țării, în realizarea tuturor obiectivelor stabilite de partid, pentru înaintarea fermă a României pe calea socialismului.

Secretarul general al partidului a asigurat orientarea privind dezvoltarea și modernizarea forțelor de producție, crearea unei puternice baze tehnico-materiale care a contribuit la făurirea unei industrii moderne, unei agriculturi socialiste în plină dezvoltare, progresul armonios al tuturor ramurilor economiei naționale, creșterea avuției socialiste și a venitului național, ridicarea generală a nivelului de viață și de civilizație a întregului popor.

Poporul și partidul nostru cunosc și dau o înaltă prețuire preocupării tovarășului Nicolae Ceaușescu pentru ca paralel cu dezvoltarea forțelor de producție să se asigure perfecționarea continuă a relațiilor de producție și sociale, organizarea și conducerea societății, perfecționarea continuă a activității statului socialist.

Comuniștii, întregul popor apreciază în mod deosebit grija și răspunderea cu care tovarășul Nicolae Ceaușescu, asigură întărirea continuă a partidului, creșterea rolului său conducător în întreaga operă de construcție socialistă din patria noastră, preocuparea sa deosebită pentru educarea revoluționară a oamenilor muncii, cultivarea patriotismului, a dragostei față de țară și partid.

Mesajul omagiază inepuizabila energie cu care tovarășul Nicolae Ceaușescu slujește interesele vitale ale țării și poporului român, cauza socialismului în România, situarea sa în conștiința întregii lumi, ca promotor înflăcărat a celor mai nobile idealuri de înțelegere, colaborare și pace între națiuni, ca strălucit luptător pentru cauza independenței și suveranității popoarelor, pentru apărarea dreptului fundamental al națiunilor, al oamenilor la viață, la pace, la existență liberă și demnă.

În cadrul adunării solemne i s-a conferit tovarășului Nicolae Ceaușescu Medalia Omagială instituită cu prilejul împlinirii a 50 de ani de activitate revoluționară și al zilei sale de naștere. Așa cum s-a precizat în Hotărîrea comună a Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român și Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România, această mare distincție se acordă în semn de profund omagiu și înaltă cinstire, pentru activitatea revoluționară desfășurată cu înflăcărat patriotism în slujba propășirii României; pentru contribuția hotărîtoare adusă, în fruntea partidului și statului, la elaborarea și aplicarea în viață a strategiei și tacticii edificării socialismului în patria noastră.

În cadrul impresionantei manifestări, tovarășului Nicolae Ceaușescu i-au fost prezentate mesaje de felicitare de către reprezentanți ai comuniștilor din întreaga țară, ai instituțiilor centrale de stat, ai organizațiilor de masă și obștești, ai puternicelor detașamente muncitorești din marile întreprinderi, combinate industriale și șantiere, ai țărănimii, ai oamenilor de știință, artă și cultură, ai armatei și tinerei generații.

În atmosfera însuflețitoare ce a domnit în Sala Palatului a luat cuvîntul tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU. Analizînd retrospectiv cei 50 de ani de activitate revoluționară, secretarul general al partidului a subliniat că din momentul intrării în mișcarea muncitorească, în Uniunea Tineretului Comunist și apoi în Partidul Comunist Român și-a dăruit întreaga viață luptei împotriva asupririi de clasă burghezo-moșierești, pentru apărarea intereselor maselor populare, a cauzei revoluției socialiste, independenței patriei, bunăstării și fericirii poporului.

"Vă asigur, dragi tovarăși și prieteni, — a spus tovarășul Nicolae Ceaușescu — asigur întregul nostru popor că și în viitor, în realizarea sarcinilor încredințate de partid și popor, voi face totul pentru a răspunde încrederii acordate. Nu am avut, nu am și nu voi avea nimic mai de preț decît interesele poporului în rîndul căruia m-am născut, am trăit și trăiesc ! Nu am avut, nu am și nu voi avea nimic mai de preț decît servirea dorințelor sale de bunăstare, de fericire, de libertate și de independență ! Voi face totul pentru a asigura sub conducerea partidului nostru, mersul ferm înainte al națiunii noastre, spre culmile luminoase ale societății socialiste multilateral-dezvoltate, ale societății comuniste. Numai așa voi considera că mi-am îndeplinit îndatorirea de comunist, de revoluționar, de patriot, de fiu al poporului român".

Cei prezenți, întregul popor care prin intermediul radioului și televiziunii a fost martorul călduroasei manifestări de omagiu de la Sala Palatului au primit cu profundă satisfacție această profesiune de credință a iubitului nostru conducător, ca pe o chezășie a succeselor viitoare, menite să asigure progresul permanent al României socialiste.

Aceleași alese sentimente au fost exprimate și cu prilejul celorlalte manifestări omagiale organizate cu prilejul marii sărbători a poporului nostru — la masa tovărășească oferită de Comitetul Central al Partidului Comunist Român, Consiliul de Stat și Guvernul Republicii Socialiste România, la primirea șefilor misiunilor diplomatice și a reprezentanților unor organizații internaționale, acreditați în țara noastră care au prezentat felicitări, urări de sănătate și viață lungă șefului statului român, la emoționanta vizită pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu au făcut-o în comuna Scornicești, localitatea natală a conducătorului partidului și statului nostru.

Impresionante manifestări sărbătorești au avut loc și peste hotare. Lansarea unor prestigioase volume consacrate personalității proeminente a președintelui României, adunările, conferințele de presă, expozițiile de cărți și fotografii, galele de filme, alte manifestări inițiate pe toate meridianele globului pămîntesc cu prilejul împlinirii unei jumătăți de veac de activitate revoluționară a tovarășului Nicolae Ceaușescu, și al aniversării zilei sale de naștere au reliefat, încă o dată, înalta apreciere de care se bucură opera politică a șefului statului român, activitatea rodnică pe care o desfășoară în apărarea valorilor civilizației umane, viziunea sa realistă și cuprinzătoare asupra dezarmării, atașamentul său profund la idealul suprem al păcii, modul realist și convingător în care abordează problemele vieții internaționale. Conducători de partid și de stat, personalități din întreaga lume au adresat elogioase mesaje de prețuire, de înaltă considerație, calde urări tovarășului Nicolae Ceaușescu, remarcabil conducător de partid și de stat al Republicii Socialiste România, militant de seamă al mișcării comuniste și muncitorești internaționale, participant activ la lupta pentru pace și destindere, promotor consecvent al politicii de cooperare între toate popoarele.

Momentele solemne, sărbătorești ale zilelor cînd partidul, poporul, țara l-au omagiat pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, au relevat, încă o dată, faptul că oamenii muncii, fără deosebire de naționalitate, strînși uniți în jurul partidului, al secretarului său general, sînt angajați plenar în înfăptuirea sarcinilor ce le revin în acest an și în actualul cincinal, a hotărîrilor Congresului al XII-lea al partidului, a programelor adoptate de plenara din iunie 1982 și Conferința Națională, munca fiindu-le argumentul suprem a adeziunii lor la politica partidului, al dăruirii lor față de patrie.

La rîndul lor, oamenii muncii din industria chimică, profund recunoscători tovarășului Nicolae Ceaușescu pentru rolul decisiv pe care l-a avut și îl are în consolidarea acestei puternice ramuri a economiei românești, pentru prezența permanentă în mijlocul specialiștilor, pe șantiere și în unități de cercetare, pentru analizarea pertinentă și adoptarea la fața locului a celor mai potrivite soluții de îmbunătățire a activității, exprimîndu-și din nou atașamentul deplin față de partid, puternic însuflețiți de înaltul exemplu pe care conducătorul nostru iubit îl oferă tuturor celor ce muncesc se angajează să muncească fără preget pentru a fi la înălțimea încrederii acordate de partid.

Sesiune tehnico-științifică omagială

Sîmbătă, 22 ianuarie, la Institutul central de chimie s-a desfășurat o sesiune tehnico-științifică omagială cu tema „18 ani de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și introducere a progresului tehnic în industria chimică". Sesiunea a fost consacrată împlinirii a 50 de ani de activitate revoluționară și aniversării zilei de naștere a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România. Au participat cercetători, ingineri, cadre didactice din învățămîntul superior, specialiști din producție reprezentînd puternica forță de concepție tehnico-științifică și industrială a acestei dinamice ramuri a economiei noastre naționale, cadre de conducere din Ministerul Industriei Chimice, reprezentanți ai Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

În deschiderea lucrărilor, tovarășa Maria Ionescu, director general al Institutului central de chimie, a prezentat un referat cu privire la orientarea activității de cercetare a institutului în actualul cincinal. S-a arătat că prin tematica planului de cercetare se vor asigura tehnologiile pentru obiectivele prevăzute în planul de investiții, tehnologiile pentru produsele noi ce vor fi fabricate în instalațiile existente și pentru realizarea prin producții experimentale de mic tonaj a produselor necesare înlocuirii importului.

Tovarășul Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, a prezentat sarcinile ce revin cercetătorilor pentru înfăptuirea programului de modernizare a producției și valorificare superioară a materiilor prime.

Tovarășul Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, a făcut cu această ocazie o analiză a dezvoltării dinamice a industriei chimice în deceniul 1971—1980.

Vorbitorii au evidențiat progresul fără precedent al științei și tehnologiei chimice în anii rodnici parcurși de la cel de-al IX-lea Congres al partidului, care a marcat, sub influența hotăritoare a gîndirii și acțiunii revoluționare a tovarășului Nicolae Ceaușescu, actul de naștere a primei epoci de creștere economică și înflorire socială multilaterală a României moderne.

A fost subliniat din nou, și cu acest prilej, faptul că în cadrul realizărilor obținute o contribuție remarcabilă, de o excepțională însemnătate, revine tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, eminent chimist, om de știință și personalitate politică de largă recunoaștere internațională, căreia Institutul central de chimie îi datorează în cel mai înalt grad ținuta științifică exemplară și calitatea deosebită a realizărilor sale.

În continuare, susținerea lucrărilor s-a făcut în cadrul a două secțiuni: Tehnologii și produse noi pentru reducerea importurilor și Realizări în cercetare pentru creșterea eficienței economice. Lucrări de înaltă ținută științifică, cu un accentuat caracter aplicativ, răspunzînd cerințelor actuale ale industriei chimice, au fost prezentate de specialiști de prestigiu din unități de cercetare, proiectare tehnologică și institute de învățămînt superior.

Comunicările au reliefat potențialul științific și tehnologic al cercetării și ingineriei chimice, integrarea exemplară a muncii de cercetare și proiectare, a învățămîntului de specialitate cu programele de producție și dezvoltare în perspectivă ale industriei, înaltul prestigiu și prețuirea de care se bucură în lume chimia românească și realizările sale industriale.

Într-o atmosferă de puternic entuziasm participanții la sesiune au adresat tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al P.C.R., președintele Republicii Socialiste România, o telegramă în care se arăta printre altele:

"Vă aducem dumneavoastră, fiul cel mai iubit al poporului român, personalitate proeminentă a vieții politice contemporane, un respectuos omagiu, cu prilejul împlinirii a 50 de ani de activitate revoluționară, consacrată înfăptuirii năzuințelor celor mai arzătoare de pace și progres social ale națiunii noastre și edificării pe pămîntul României a celei mai drepte orînduiri cunoscute în istorie, orînduirea socialistă, la aniversarea zilei de naștere.

Sesiunea noastră științifică a analizat realizările obținute de cercetătorii și proiectanții din unitățile Institutului central de chimie, contribuția adusă la dezvoltarea în ritm susținut a industriei chimice și a subliniat, totodată, amploarea și complexitatea sarcinilor ce stau în fața noastră în procesul îndeplinirii hotărîrilor Congresului al XII-lea și ale Conferinței Naționale din decembrie 1982, a indicațiilor pe care ni le-ați dat cu ocazia vizitelor efectuate pe diferite platforme ale industriei chimice și în unități ale Institutului central.

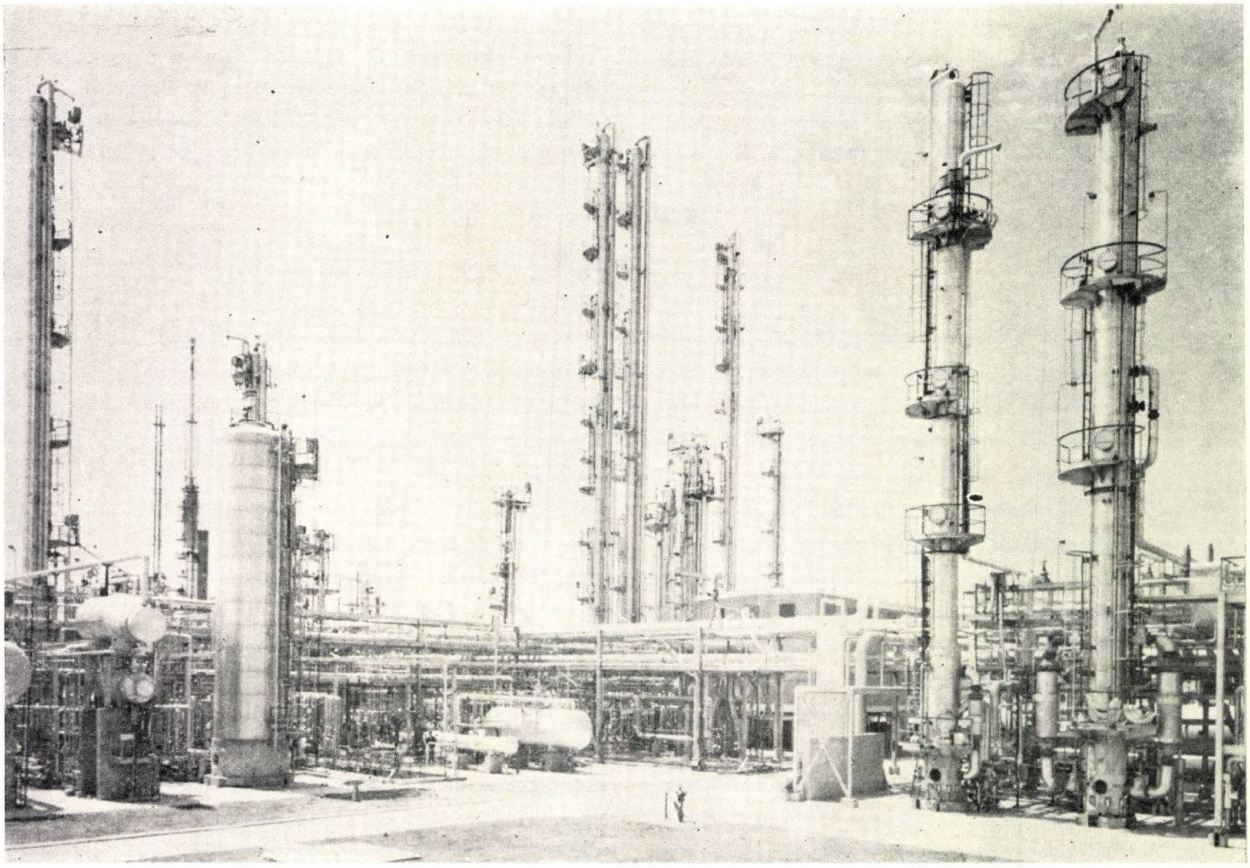
Realizările noastre relevă rolul hotărîtor pe care îl are tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu în orientarea directă, cu înaltă competență, a întregii activități desfășurate, în stimularea creației științifice și aplicarea consecventă a rezultatelor acesteia în industria chimică, sprijinul important pe care îl asigură promovării cercetării științifice, dezvoltării tehnologice și introducerii progresului tehnic în patria noastră.

Concluziile rezultate, ca urmare a desfășurării acestei sesiuni, vor fi dezbătute în consiliile științifice ale unităților Institutului central, luîndu-se măsurile necesare pentru îmbunătățirea programelor de cercetare, pentru orientarea lor mai bună spre soluționarea problemelor prioritare ale planului cincinal. Se va asigura o conlucrare mai strînsă a cercetării cu învățămîntul și producția, urmărindu-se direct, în cadrul colectivelor mixte, modul în care cercetările sînt aplicate, pînă la atingerea parametrilor proiectați.

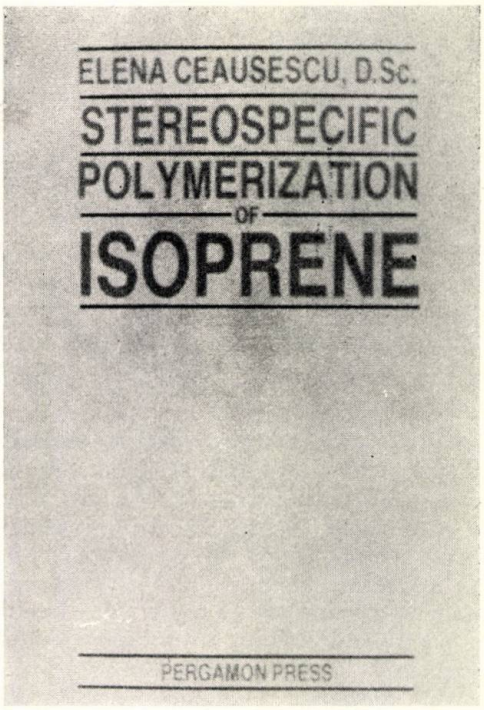
Permiteți-ne, mult iubite și stimate tovarășe Nicolae Ceaușescu, să ne unim glasul, la această aniversare de profundă semnificație, cu cel al întregului popor și să vă exprimăm recunoștința noastră pentru tot ceea ce ați înfăptuit în fruntea partidului și statului pe linia întăririi independenței și suveranității țării, creșterii continue a forței sale economice, a dezvoltării învățămîntului, științei și culturii, precum și a instaurării unui climat de respect al valorilor și al demnității muncii creatoare.

Realizările de însemnătate istorică obținute în ultimele două decenii poartă amprenta gîndirii și voinței dumneavoastră cutezătoare, a patosului revoluționar și luptei neîmpăcate cu vechiul, pentru triumful în viața politică, economică și social-culturală a țării a ceea ce este realmente nou și progresist.

Folosim acest prilej aniversar pentru a vă încredința de deplina noastră aderiune față de documentele, hotărîrile și orientările stabilite de Congresul al XII-lea al Partidului Comunist Român și de Conferința Națională a partidului, de hotărîrea noastră fermă de a transpune în viață sarcinile privind sporirea contribuției cercetării științifice proprii la înfăptuirea consecventă a progresului tehnic și dezvoltarea mai puternică a industriei chimice românești, în vederea satisfacerii integrale a cerințelor de produse chimice ale economiei noastre".



Noi mărturii ale înaltului prestigiu internațional de care se bucură cercetarea științifică românească



În Marea Britanie a apărut, recent, un nou volum din opera științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu — lucrarea intitulată ,,Polimerizarea stereospecifică a izoprenului''. Publicată de prestigioasa casă editorială ,,Pergamon Press'' cu sediul la Oxford, ce difuzează anual peste 300 de periodice, lucrări de referință, cuprinzînd studii științifice, această carte răspunde interesului sporit manifestat de oamenii de știință britanici față de studiile și cercetările tovarășei Elena Ceaușescu în domeniile de mare actualitate și importanță ale chimiei polimerilor și obținerii cauciucului sintetic.

Prefața lucrării este semnată de dr. Dorothy Crowfoot Hodgkin, laureată a Premiului Nobel pentru chimie, care scoate în evidență faptul că autoarea ,,s-a angajat cu hotărîre în cercetarea unora din cele mai fascinante probleme științifice ale zilelor noastre, și-a demonstrat capacitatea de a pune soluțiile obținute în serviciul practicii, al societății, de a asigura, de la nivelul înaltelor răspunderi ce i s-au încredințat, tehnologiile necesare industriei, producției din țara sa''. Totodată, așa cum rezultă dealtfel din ultima parte a cărții se subliniază că ,,autoarea este preocupată de problemele viitorului, inclusiv de aspecte privind protecția mediului înconjurător între care și valorificarea deșeurilor de polimeri, care continuă să se acumuleze în lume an de an''.

Relevînd importanța deosebită a acestui volum pentru viața științifică din Anglia, în nota editorului se apreciază, între altele, că lucrarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu ,,reprezintă un studiu de sinteză asupra cauciucului *cis*-1,4-poliizoprenic, cel mai important produs dintre numeroasele tipuri de cauciuc sintetic și a cărui structură și proprietăți sînt similare cu cele ale cauciucului natural''.

O altă lucrare a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu ,,Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari'' a apărut la sfîrșitul anului 1982 în traducere italiană. Mărturia elocventă a înaltei prețuiri față de personalitatea tovarășei Elena Ceaușescu, eminent om de știință, de amplă recunoaștere pe plan internațional, a constituit-o manifestarea de prezentare a cărții, care a avut loc la Biblioteca română din Roma, organizată sub egida Academiei Naționale ,,Dei Lincei'', una din cele mai vechi și renumite instituții științifice din lume.

În cadrul reuniunii, o serie de oameni de știință, printre care academician prof. dr. Giuseppe Montalenti, prof. dr. Francesco Rallo, director al Institutului de electrochimie al Consiliului Național al Cercetării, prof. dr. Georgio Cottellessa, director de departament în Institutul superior al sănătății, au exprimat înalta lor stimă și prețuire față de personalitatea și activitatea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, luptătoare neobosită pentru libertatea, independența și dezvoltarea multilaterală a României, om de știință de prestigiu internațional, militantă activă pentru idealurile de pace, civilizație și progres ale omenirii. S-a subliniat că acest studiu al compușilor macromoleculari a deschis noi orizonturi în interpretarea fenomenelor vitale, referindu-se la probleme care sînt de mare importanță industrială, prezentate într-o viziune modernă, avansată, care își aduc aportul la soluționarea problemelor pe care le pune chimia contemporană. Lucrarea aduce o contribuție concretă la îmbogățirea vastei literaturi de specialitate într-un sector al chimiei de elevat interes tehnologic și economic demonstrînd cu claritate înaltul nivel științific și tehnologic atins în acest domeniu de industria chimică românească, de școala românească de chimie, strălucit reprezentate de către tovarășa Elena Ceaușescu.

La festivitate au participat membri ai Academiei Naționale ,,Dei Lincei'' ai Consiliului Național al Cercetării, profesori de la Universitatea din Roma, oameni de știință și cultură, specialiști în domeniul chimiei, membri ai corpului diplomatic, ai instituțiilor de cultură străine din capitala Italiei, reprezentanți ai presei, un numeros public.

GHEORGHE CARANFIL
ministrul industriei chimice

Înfăptuirea programului de modernizare a producției și valorificarea superioară a materiilor prime, o mare îndatorire a chimiștilor

Trăim în aceste zile evenimente deosebit de semnificative pentru țara noastră, fiind sub impresia puternică a hotărîrilor marelui forum al comuniștilor, Conferința Națională a Partidului, care a analizat stadiul actual al construcției socialismului și a trasat căile dezvoltării ei în continuare, a adoptat programe și hotărîri de importanță majoră pentru asigurarea progresului multilateral al României.

Raportul prezentat Conferinței Naționale de secretarul general al partidului constituie un model de analiză științifică și realistă a evoluției societății noastre, în care recunoaștem expresia gîndirii originale a concepției revoluționare, umaniste, de mare forță programatică, înaltul patriotism, care definesc personalitatea tovarășului Nicolae Ceaușescu.

Vasta experiență acumulată în lupta revoluționară, remarcabilele sale însușiri au cunoscut deplina afirmare, în perioada de cînd, spre binele poporului nostru, a fost investit cu cele mai înalte răspunderi în conducerea partidului și statului, acești ani fiind cei mai rodnici, mai demni în împliniri din întreaga istorie, ani în care și dezvoltarea industriei chimice a cunoscut o dinamică ascendentă, fiind obținute remarcabile realizări în cercetare, proiectare și producție.

Cu cele mai alese sentimente de stimă și prețuire, cu profund respect și nemărginită dragoste, adresăm tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretarul general al partidului, la împlinirea a 50 de ani de activitate revoluționară și cu prilejul aniversării zilei de naștere, cele mai calde și sincere urări de sănătate și fericire, ani îndelungați în fruntea partidului și statului, pentru gloria țării și poporului nostru.

În amplul proces în care sînt angajați cercetătorii, tehnicienii și ceilalți oameni ai muncii din industrie, o contribuție remarcabilă de o excepțională însemnătate revine tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, a cărei însemnată operă de cercetare științifică este strîns legată de marile înfăptuiri ale chimiei românești.

Tovarășa academician Elena Ceaușescu, pe lîngă lucrările personale realizate în domeniul chimiei macromoleculare, a imprimat în întreaga industrie chimică un profund spirit novator, dinamic, desfășurînd totodată o deosebită activitate organizatorică.

Conferința Națională a încredințat o sarcină de mare răspundere ministerului nostru, aceea de a asigura pînă în anul 1985 integral necesarul economiei naționale de produse chimice și ritmurile prevăzute în acest cincinal, în primul rînd, prin transpunerea în producție a tuturor programelor speciale adoptate pînă acum.

Trecerea la noua calitate accentuată la Conferința Națională înseamnă și pentru industria chimică o nouă perioadă de evoluție, în care factorii calitativi ai creșterii economice capătă importanța hotărîtoare, iar reproducția lărgită de tip intensiv devine predominantă. Această impetuoasă creștere economică, înregistrată în ultimele trei cincinale, a asigurat participarea tot mai accentuată a țării noastre la diviziunea internațională a muncii, la schimbul mondial de valori materiale.

„În actualele împrejurări ale crizei economice mondiale — a arătat tovarășul Nicolae Ceaușescu în cuvîntarea la încheierea Conferinței Naționale din decembrie 1982 — putem afirma cu deplin temei că politica partidului nostru de creare a unei industrii puternice, moderne, s-a dovedit și se dovedește pe deplin justă. Fără existența unei asemenea industrii nu am putea face față problemelor grele actuale din economia internațională".

Pe măsura industrializării țării, cerințele față de industria chimică au crescut mereu. Rolul de furnizor de materii prime și de materiale destinate înnobilării resurselor naturale în toate ramurile economiei a determinat și nivelurile de dezvoltare a industriei chimice. Au fost din ce în ce mai multe și mai diversificate produsele destinate agriculturii, construcțiilor de mașini, electronicii și electrotehnicii, medicamentelor, textilelor și pielăriei, industriei materialelor de construcții, industriei sticlăriei și a lemnului, poligrafiei, aviației.

În acest interval fondurile de investiții alocate industriei chimice au crescut de aproape 5 ori.

S-au construit peste 1800 de instalații noi de mare capacitate, utilate la nivelul tehnicii înaintate și au fost dezvoltate și perfecționate o parte din unitățile existente.

Ca urmare a acestor eforturi, în anul 1982, față de anul 1965, s-au obținut creșteri importante la produsele de bază ale industriei chimice. La acid sulfuric, creșterea este de 2,95 ori, la sodă caustică 100%, de 3,2 ori, la amoniac, de 11,8 ori, la etilenă de 24,0 ori, la propilenă, de 27 ori, la metanol, de 8,5 ori, la caprolactamă, de 19,0 ori, la produsele macromoleculare (100%), de 7,8 ori, la cauciucuri sintetice de 4,5 ori, la fire și fibre sintetice, de 48,4 ori, la medicamente, de 3,9 ori, la detergenți, de 23,3 ori, la lacuri și vopsele, de 3,6 ori, la îngrășă-

minte chimice (total), de 9,2 ori, la aluminiu primar și la aliaje de aluminiu, de 23,2 ori.

Între anii 1970 și 1982, pe baza indicațiilor date de conducerea partidului, structura producției s-a îmbunătățit simțitor, ca urmare a valorificării superioare a materiilor prime. Astfel, industria petrochimică, cel mai dinamic sector, în anul 1982 a realizat 21% din valoarea producției chimice, față de 17%, în 1981. Valorificarea superioară a țițeiului se reflectă în continuare prin scăderea ponderii păcurii pînă la circa 18% în 1985 și creșterea pînă la 60% a cantităților de produse destinate industriei petrochimice, asigurînd mai bine utilizarea capacităților de piroliză și a instalațiilor de prelucrare avansată existente și a celor ce urmează a intra în producție în anii 1983—1985.

Anul 1983 este caracterizat printr-o schimbare de structură pe seama produselor înalt-prelucrate, respectiv o valorificare și o eficiență economică superioare, urmărindu-se în principal asimilarea unor produse chimice și materiale pînă acum importate pentru satisfacerea necesarului intern și pentru export, printr-o mai bună mobilizare a tuturor forțelor din cercetare, proiectare și producție. Trebuie să depunem toate eforturile posibile pentru a găsi căile pentru realizarea ritmică a producției destinate exportului, precum și pentru obținerea unor produse avînd un grad avansat de prelucrare.

În anul 1983 sînt prevăzute creșteri importante față de 1982, astfel: valoarea producției-marfă va crește cu 14,4%, valoarea producției nete, cu 26,5%, iar productivitatea muncii, cu 21,5%.

De asemenea, la producția fizică urmează a se realiza creșteri mai însemnate la metanol (32,8), îngrășăminte chimice (31,3%), antidăunători (11,7%), amoniac (18,8%), etilenă (25,6%), octanol (98,1%), fenol (47,4%), DMT (38,9%), polietilenă de mare densitate (75,4%), cauciuc sintetic (31,7%), fibre și fire artificiale (87,4%), fibre și fire sintetice (32,0%), lacuri și vopsele (18,5%), medicamente (10,0%).

Pentru atingerea acestor niveluri se vor realiza îmbunătățiri tehnologice la instalațiile în funcțiune, în vederea reducerii consumurilor de materii prime, materiale și energetice și a valorificării în mai mare măsură a materialelor refolosibile, a surselor noi de energie neconvențională și a resurselor energetice secundare.

Dezvoltarea capacităților de producție, îmbunătățirea structurii acesteia, tehnologiile proprii și programele întocmite cu centralele industriale și cu Institutul central de chimie, analizate amănunțit în ultimii ani, ne dau încrederea că sarcina trasată de Conferința Națională industriei chimice, de a asigura integral, pînă la sfîrșitul cincinalului, din producția proprie sau prin cooperare, necesarul economiei cu produse chimice, este realizabilă, corespunzînd mijloacelor de care dispunem.

O mare atenție trebuie să acordăm programelor de asimilare a produselor solicitate de celelalte ministere și pentru export. În acest an trebuie să asimilăm peste 500 de produse din domeniile: intermediari pentru medicamente și coloranți, lacuri și vopsele speciale, anvelope pentru condiții grele de lucru, lubrifianți speciali pentru motoare și instalații industriale, catalizatori, cauciucuri și materiale cu rezistențe și proprietăți deosebite, fire și fibre sintetice cu calități superioare.

O sarcină de răspundere revine centralelor și întreprinderilor chimice, deoarece un număr însemnat din noile produse trebuie să se realizeze pe instalații existente, prin completări și modificări de faze tehnologice sau prin microproducție.

Institutele de cercetare împreună cu centralele și întreprinderile trebuie să ia toate măsurile pentru realizarea planului de microproducție în valoare de 800 mil. lei, ca urmare a sarcinilor stabilite de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu.

Institutele noastre de cercetare, împreună cu centralele și întreprinderile productive trebuie să rezolve obținerea de noi medicamente, pesticide, intermediari, substanțe organice de sinteză fină și altele, prin valorificarea materiilor prime existente în țară.

Cercetarea științifică, dezvoltarea tehnologică și introducerea progresului tehnic pe anul 1983 sînt orientate spre rezolvarea problemelor majore și de perspectivă privind valorificarea superioară a resurselor de materii prime, materiale recuperabile și refolosibile, recuperarea resurselor energetice secundare, îmbunătățirea și modernizarea tehnologiilor, în scopul reducerii consumurilor materiale și energetice, precum și asigurarea cu materii prime și materiale pentru celelalte sectoare ale economiei naționale și domenii de înaltă tehnicitate, cum sînt: electronica și microelectronica, electrotehnica, aeronautica, energia nucleară. O preocupare deosebită trebuie să avem pentru valorificarea superioară a petrolului, gazului metan, biomasei, pentru realizarea de noi produse, îndeosebi polimeri, înlocuitori de metale și metale neferoase și stabilirea unor surse de energie neconvenționale.

O atenție deosebită trebuie să se acorde finalizării tehnologiilor pentru valorificarea superioară a componentelor și fracțiunilor rezultate de la cocsificarea cărbunilor din industria metalurgică, care constituie o bază de materii prime pentru industria de coloranți, medicamente, auxiliari și pesticide.

Pentru prelucrarea superioară a materiilor prime, unitățile de cercetare și proiectare din Institutul central de chimie, împreună cu cadrele de specialitate din învățămîntul superior trebuie să acționeze mai hotărît pentru perfecționarea catalizatorilor în ceea ce privește activitatea, selectivitatea și durata de viață, precum și elaborarea tehnologiilor pentru noi catalizatori, în special pentru amoniac, acrilonitril, cracare catalitică, butadienă, care vor conduce la importante economii valutare și care condiționează perfecționarea unor instalații energointensive.

Trebuie să se urgenteze tehnologiile pentru recuperarea componentelor utile din catalizatorii uzați și, în cel mai scurt timp, să se elaboreze proiectele de execuție pentru a se trece la aplicarea acestora la întreprinderea Rafinăria Vega și Combinatul chimic-Craiova.

Ca urmare a hotărîrii Conferinței Naționale, urmează ca, în anul 1983, pe instalațiile existente

să se realizeze producția cu consumurile energetice din anul 1981 diminuate cu 15%. Pentru realizarea acestei sarcini, colectivele de oameni ai muncii, cercetătorii și proiectanții trebuie să se mobilizeze, să-și pună întreaga capacitate profesională pentru perfecționarea tehnologiilor.

Prin intensificarea căilor de acțiune pentru reducerea mai accentuată a costurilor materiale și valorificarea mai bună a materiilor prime, în acest an se vor aplica măsuri tehnice care vor conduce, practic, la reduceri de consumuri la toate produsele din nomenclatorul de fabricație. Urmărim cu prioritate reducerea consumului de materii prime pe bază de hidrocarburi sau care se obțin din import.

În sectorul de prelucrarea materialelor plastice, prin reducerea grosimii foliilor destinate industriei și agriculturii, vom obține o creștere a producției, exprimată în m^2, cu 33% în plus față de prevederile de plan aprobate, folosind aceeași cantitate de materii prime. De asemenea, prin reducerea cantității de polietilenă înglobată în saci industriali se asigură o sporire cu 20% a producției, economisind 17 500 t materie primă. Modificarea recepturilor și reducerea cantității de cauciuc încorporată în anvelope, benzi de transport, furtunuri și diferite articole tehnice asigură economii de 3 500 t cauciuc natural și sintetic, față de prevederile de plan. Se acționează, totodată, pentru reducerea consumurilor tehnologice, precum și diminuarea pierderilor în prelucrarea țițeiului și petrochimie, estimîndu-se economii de circa 42 mii t țiței.

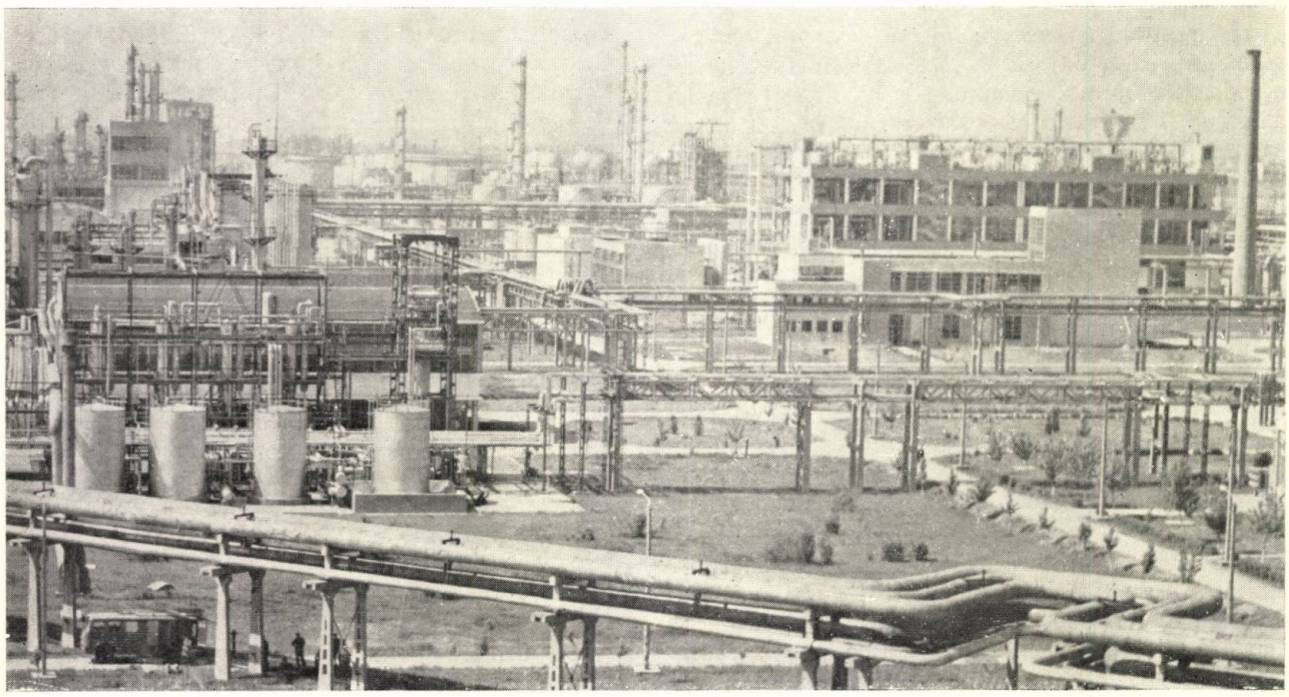
Pentru realizarea exemplară a acestor sarcini și pentru extinderea nomenclatorului de produse ce vor fi realizate cu consumuri materiale scăzute, este necesar ca unitățile de cercetare și proiectare să identifice noi soluții tehnologice aplicabile și să ia măsuri de reducere a timpului de finalizare a cercetărilor, îndeosebi pentru instalațiile energointensive.

Una din căile de economisire a materiilor prime, respectiv de reducere a consumurilor în industria chimică, este și introducerea în circuitul economic a materialelor recuperabile și refolosibile. Producția fizică trebuie să crească în 1983, față de 1982, la materiale recuperabile și refolosibile pe bază de materiale plastice cu peste 10%, la anvelope reșapate cu peste 151 mii bucăți, la regenerarea uleiurilor uzate cu peste 39 mii t. Există un număr important de cercetări pentru valorificarea unor noi materiale refolosibile care trebuie devansate și finalizate, respectiv aplicate încă din anul 1983.

Obligații deosebite ne revin nouă la toți pentru realizarea indicatorilor tehnico-economici proiectați. Sînt multe instalații pentru care pînă acum nu s-au stabilit soluțiile de rezolvare. De asemenea, cercetătorii, proiectanții și beneficiarii vor trebui să colaboreze mai strîns pentru aducerea la parametrii din proiect a instalațiilor care s-au realizat prin import, ca, de exemplu: clorură de cianuril, sodă caustică electrolitică, N-metilpirolidonă, *n*-parafine, linear alchilbenzen, bisfenol ș.a.

Totodată, este necesar să concentrăm cu prioritate mijloacele materiale și forțele de muncă pentru realizarea și punerea în producție a obiectivelor de investiții începute în anii anteriori. Pentru finalizarea în termenul cel mai scurt a celor peste 350 de obiective de investiții, este necesar ca proiectanții să asigure eliminarea completă a importurilor de mașini, utilaje și aparatură și, împreună cu beneficiarii și cercetătorii, să asigure asistență tehnică pentru punerea acestora în funcțiune la termenele aprobate.

Sarcinile deosebite ce revin chimiei în anii 1983 și 1984—1985 impun contribuția și mai susținută a tuturor cercetătorilor, proiectanților, specialiștilor din producție și muncitorilor pentru promovarea continuă a progresului tehnic, de care sîntem răspunzători noi toți.



CONSTANTIN CÂRLOGANU
MARIA MUNTEANU

Metanolul și perspectiva utilizărilor sale

C.Z. 547.261

Se prezintă perspectivele de dezvoltare a producției de metanol, în legătură cu noi surse de materii prime și cu lărgirea domeniilor de utilizare. Se arată că în viitor metanolul va putea înlocui produsele petroliere pentru producerea aromatelor, olefinelor și a unor produse chimice, ca: acid acetic, acetat de vinil, etilenglicol, stiren, metacrilat de metil ș.a. De asemenea, vor putea fi parțial înlocuite produsele petroliere folosite drept combustibil. Un loc important în utilizarea metanolului îl va avea producția de proteine.

The oultook for the development of methanol production is discussed in relation to new sources of raw materials and wider application ranges. It is pointed out that, in future, methanol will replace the oil products in the manufacturing of aromatics, olefines and some chemical products such as acetic acid, vinyl acetate, ethylene glycol, styrene, methyl methacrylate, a.s.o. The oil products used as fuels will likewise be partially replaced. Methanol will find an outlet in the production of proteins.

Представлены перспективы развития производства метанола в связи с новыми источниками сырья и расширением областей использования. Указывается, что в будущем метанол сможет заменить нефтяные продукты в производстве ароматических веществ, олефинов, а также некоторых химических продуктов таких, как уксусная кислота, винилацетат, этиленгликоль, стирол, метилметакрилат и т.д. Кроме того, могут быть частично заменены нефтяные продукты, используемые в качестве горючего. Важное место в использовании метанола будет занимать производство протеинов.

Producția de metanol se bazează în prezent pe un număr relativ mare de materii prime: gaze naturale sau asociate, nafta, reziduuri petroliere grele, cărbune, gaze reziduale de la fabricarea acetilenei, mase vegetale ș.a.

Prelucrarea metanolului s-a dezvoltat mult în ultimii 10 ani, deschizînd drumul unor tehnologii de vîrf în industria petrochimică, ca, de exemplu, producerea benzinei sintetice, olefinelor, aromatelor, anhidridei acetice și acetatului de vinil monomer, proteinelor, glicolilor etc.

În această lucrare se vor arăta perspectivele dezvoltării producției de metanol și, mai ales, de derivați ai metanolului, care deschid căi noi pentru fabricarea unor produse, obținute în prezent pe bază petrochimică.

Perspectiva producției de metanol

Producția de metanol a cunoscut în ultimii ani o creștere importantă, pe de o parte, datorită lărgirii bazei de materii prime, iar pe de altă parte, datorită lărgirii domeniilor de utilizare. Aceeași creștere a producției de metanol se prevede și în viitor, cererea de metanol fiind în continuă ascensiune.

După un studiu efectuat de British Sulphur Corporation (BSC), producția mondială de metanol, care la nivelul anului 1978 se ridica la 10,2 mil. t va depăși în anul 1985 16 mil. t anual. Această previziune privind creșterea producției este înregistrată în toate continentele, rata de creștere variind între 60 și 100% (fig. 1)

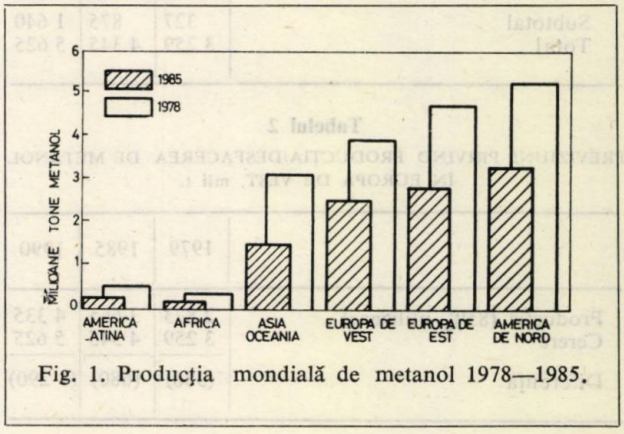


Fig. 1. Producția mondială de metanol 1978—1985.

Ing. CONSTANTIN CÂRLOGANU și ing. MARIA MUNTEANU, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

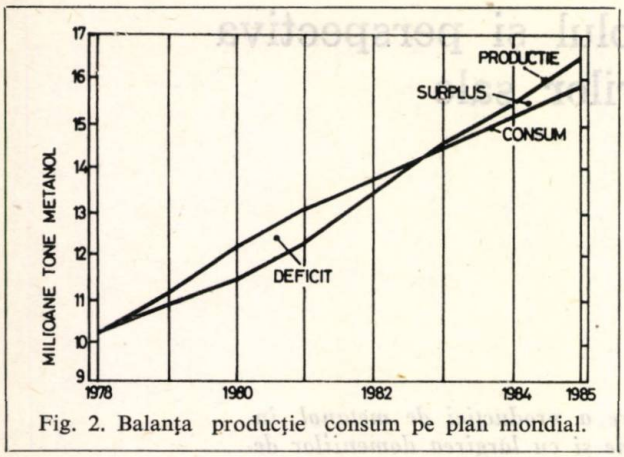


Fig. 2. Balanţa producţie consum pe plan mondial.

Conform previziunilor, creşterea aceasta de producţie nu reuşeşte, însă, să satisfacă cererea. Pînă în anul 1983, se prevede un deficit pe plan mondial, estimat în anul 1979 la circa 200 000 t şi accentuat la nivelul anilor 1980—1981 pînă la 700 000 t/an.

Prin instalarea noilor capacităţi de producţie, se consideră că deficitul de metanol se va diminua în acest an la circa 300 000 t, iar în anul 1983 va apărea primul excedent, apreciat la 100 000 t, cu tendinţă de mărire la 400 000 t în 1985 (fig. 2).

Pentru Europa de Vest, cererea de metanol depăşeşte, de asemenea, producţia existentă sau prevăzută pentru viitor. Previziunile făcute pînă la nivelul anului 1990 arată o creştere continuă a deficitului de metanol pe piaţa vest-europeană de la 386 000 t în 1979 la 1 290 000 t în 1990.

Acest deficit se explică prin apariţia, după 1975, de noi utilizări pentru metanol, aşa cum rezultă din tabelele 1 şi 2. Lărgirea domeniilor de utilizare a apărut ca rezultat al cercetărilor ample întreprinse pe plan mondial de marile firme, pentru înlocuirea materiilor prime petrochimice.

Tabelul 1

PREVIZIUNI PRIVIND CEREREA DE METANOL ÎN EUROPA DE VEST, mii t.

Utilizare	1970	1985	1990
A. Prevăzut înainte de 1975			
Formaldehidă	1 590	1 840	2 080
D M T	160	185	200
Metilmetacrilat	110	130	150
Halogenaţi de metil	110	145	175
Metilamine	155	180	210
Diverse	807	990	1 170
Subtotal	2 932	3 470	3 985
B. Prevăzut după 1975			
MTBE	70	180	240
Component de amestec cu MTBE	30	75	100
În amestec cu benzină	200	200	200
Acid acetic	25	260	550
Proteine	2	160	550
Subtotal	327	875	1 640
Total	3 259	4 345	5 625

Tabelul 2

PREVIZIUNI PRIVIND PRODUCŢIA/DESFACEREA DE METANOL ÎN EUROPA DE VEST, mii t.

	1979	1985	1990
Producţie (85% utilizare)	2 873	3 665	4 335
Cerere	3 259	4 345	5 625
Diferenţa	(386)	(680)	(1 290)

Perspectiva utilizărilor metanolului

Aşa cum apare din tabelul 1, utilizările tradiţionale ale metanolului, aplicate pe scară largă industrială, erau legate de producţia de formaldehidă, dimetiltereftalat, amine, industria de coloranţi şi medicamente, metacrilat de metil ş.a.

În ultimii ani, însă, metanolul şi-a găsit şi alte utilizări importante, atît direct, cît şi ca materie primă pentru o serie de fabricaţii mai noi.

Metanolul, combustibil

Direct, metanolul este folosit drept combustibil pentru motoarele cu ardere internă, în amestec cu benzina: pînă la 16% metanol, fără modificări esenţiale ale motoarelor, cu modificări numai la carburator; pînă la 100% metanol, cu modificarea motoarelor, întrucît metanolul conţine pe unitatea de volum numai jumătate din conţinutul de energie al benzinei. Metanolul poate fi folosit, de asemenea, drept combustibil în motoarele Diesel; cercetări în acest domeniu se fac în Africa de Sud, R.F.G. ş.a.

Metanolul este un bun combustibil, are cifră octanică ridicată, prezintă, însă, unele inconveniente în utilizare: este toxic şi corosiv, are afinitate mare pentru apă, modificarea motoarelor ridică probleme constructorilor de autovehicule. Se consideră că aceste inconveniente vor putea fi rezolvate în viitor, în prezent, totuşi, folosirea metanolului drept combustibil fiind limitată.

Interesantă, însă, este transformarea metanolului în metilterţiar-butileter (MTBE), prin reacţia cu izobutenă şi folosirea acestuia ca aditiv pentru benzină, în proporţie de 10—20%. În acest mod, se măreşte cifra octanică a benzinei, renunţîndu-se la tetraetilplumbul, care este toxic. De asemenea, se folosesc ca aditivi pentru benzină amestecuri MTBE — metanol.

Dezvoltarea producţiei de MTBE depinde de disponibilul de izobutenă. Instalaţii mai noi de MTBE, cu termen de punere în funcţiune 1983, se bazează pe o lărgire a bazei de materii prime, prin izomerizarea butenelor din fracţiunea C_4, piroliză şi cracare catalitică.

Programele viitoare iniţiate în mai multe ţări din Europa (R.F.G., Suedia, Italia, Franţa, Olanda) îşi propun folosirea metanolului ca înlocuitor de combustibil sub formă de amestec 15—20% în benzină, amestec 85—100% metanol în benzina pentru utilizări marine, sau ca materie primă pentru benzină sintetică, obţinută pe baza procedeului Mobil.

În condiţiile îndeplinirii acestor programe, previziunile de viitor pentru Europa de Vest indică pentru anul 1990 un necesar de metanol pentru scopuri combustibile de $3{,}6 \cdot 10^6$ t pentru amestecuri de 3%

și de $18 \cdot 10^6$ t pentru amestecuri de 15%, ceea ce ar depăși cu mult previziunile generale de consum, arătate anterior.

Metanolul, materie primă pentru hidrocarburi

Saltul important al tehnicii în utilizarea metanolului este marcat, însă, de realizarea pirolizei metanolului pentru obținerea hidrocarburilor. Se deschide astfel o perspectivă nouă industriei chimice, care se poate dezvolta în continuare pe alte baze de materii prime decît cele petrochimice.

Piroliza catalitică a metanolului a fost realizată prima dată prin procedeul Mobil, pe bază de catalizatori de tip zeoliți sintetici. Piroliza respectivă poate avea loc în trei variante: cu obținere de hidrocarburi parafinice (benzină), cu obținere de olefine și cu obținere de aromate. Dirijarea reacției spre una dintre cele trei variante este în funcție de concentrația ionilor de aluminiu în catalizator și de condițiile de lucru.

Astfel, la conversii mici, se produc în majoritate olefine. La conversii mai mari de 50%, cantitatea de olefine descrește brusc și apar simultan parafine și aromate.

Aromatele se produc prin dimerizarea și ciclizarea olefinelor C_3, C_4 și C_5. Parafinele se produc prin hidrogenarea olefinelor, hidrogenul fiind prezent din descompunerea parțială a metanolului.

Datele experimentale obținute arată că la apariția aromatelor și parafinelor concentrația în olefine — propenă și butenă, în special — descrește brusc, concentrația în etilenă păstrîndu-se aproximativ constantă. Aromatele formate constau, în special, din xileni și toluen.

Piroliza metanolului, cu obținere de benzină, este practic cercetată. Instalații-pilot bazate pe procedeul Mobil au fost realizate și studiate înainte de anul 1978, astfel încît procedeul este astăzi apt pentru trecere la scară industrială. Se obține o benzină cu cifră octanică ridicată (93—97), cu caracteristici foarte bune, cu excepția conținutului de duren, care este mai ridicat decît în benzinele provenite din țiței. Procedeul este foarte atractiv, are eficiență economică superioară altor procedee de obținere a benzinei pe bază de materii prime nepetrochimice (procedeul Fischer-Tropsch sau procedeul de lichefiere a cărbunilor). Pe baza acestui procedeu a fost anunțată, în 1979, intenția guvernului din Noua Zeelandă de a realiza o instalație industrială de circa 2 000 t/zi.

Obținerea olefinelor din metanol a fost anunțată ca o realizare cu succes încă din 1976 de către Mobil and African Explosives and Chemicals Inc. În 1979, firma BASF a anunțat intenția de a construi la Ludwigshafen o unitate experimentală, de 15 t/lună, avînd ca scop obținerea de informații pentru construirea unei instalații industriale cu o capacitate de 400 000 t/an. Cercetarea în instalația-pilot este preconizată să dureze 3 ani.

Procedeul a stîrnit un mare interes, multe firme au început cercetări în această direcție, pentru a obține performanțe maxime. S-au obținut randamente în etilenă de 30—60%, în condiții de reacție mai blînde decît în instalațiile de piroliză a fracțiunilor petroliere (temperaturi 325—425°C, față de 850°C la cracarea naftei). O comparație între cracarea metanolului și a naftei (tabelul 3) arată că producerea olefinelor pe bază de metanol poate deveni competitivă față de folosirea naftei ca materie primă.

Tabelul 3

COMPARAȚIE INSTALAȚII OLEFINE

	Materie primă	
	metanol	nafta
Randament în etilenă, %	30—60	26—32
Randament în etilenă plus propilenă, %	70—80	44—50
Temperatura de reacție, °C	325—425	850
Abur de alimentare, t/t	0—10	0,5—0,8
Preț etilenă, $/t	635—879*	650—690**

* Preț de producție.
** Preț de contract.

Dintr-un studiu elaborat de firma Chem. Systems rezultă că, din punct de vedere economic, la un randament de 50% etilenă, instalațiile de piroliză a metanolului pot coexista alături de cele pentru nafta, în condițiile prețurilor actuale pentru metanol și nafta din Europa de Vest. La un randament de 60% etilenă se poate ajunge ca instalațiile de olefine pe bază de metanol să înlocuiască instalațiile pe bază de nafta. Aceasta face ca perspectivele de aplicare a procedeului de obținere a olefinelor din metanol să fie favorabile, mai ales în condițiile atingerii unor randamente mai mari în etilenă și a unor prețuri scăzute de transport pentru metanol.

O serie de cercetări din țara noastră urmăresc realizarea unor instalații pentru fabricarea olefinelor inferioare, mai ales etilenă și propilenă, cu prelucrarea gazelor de reacție, în amestec sau singure, în instalațiile de piroliză actuale — cu unele completări și adaptări. O instalație-pilot pentru producerea catalizatorilor și pentru piroliza metanolului este deja în construcție.

De asemenea, este studiat procedeul pirolizei metanolului pentru obținerea aromatelor. Rezultatele sînt deosebit de încurajatoare, procedeul urmînd a fi pilotat în curînd.

Metanolul, materie primă pentru industria chimică

Căile de transformare a metanolului în produse chimice, cercetate recent, au deschis o perspectivă nouă de dezvoltare a industriei chimice.

Prin dezvoltarea chimiei gazului de sinteză, s-a studiat pe scară largă carbonilarea metanolului, în scopul obținerii unor produse care pînă acum se obțineau pe bază petrochimică.

Astfel, prin carbonilarea metanolului cu oxid de carbon, separat la rîndul său din gazul de sinteză, se obține acid acetic. Carbonilarea are loc fie la presiune ridicată (700 atm), în prezență de catalizatori de cobalt (procedeul BASF,) fie la presiune redusă (30 atm), în prezență de catalizatori de rodiu (procedeul Monsanto). Ambele procedee sînt aplicate în instalații industriale. În țara noastră, va intra în curînd în funcțiune o instalație de 60 000 t/an acid acetic, prin procedeul la presiune înaltă.

Acidul acetic obţinut constituie materia primă pentru fabricarea anhidridei acetice, acetatului de vinil etc., prin procedee cunoscute (cracare catalitică, sinteză cu acetilenă).

Procedee mai noi recomandă producerea anhidridei acetice şi a acetatului de vinil printr-o tehnologie integrată, de carbonilare directă a metanolului.

Astfel, procedeul Tennessee Eastman rezolvă obţinerea anhidridei acetice prin carbonilarea metanolului la acid acetic, esterificarea acestuia cu metanol, urmată de reacţia dintre acetatul de metil format şi oxidul de carbon pur. Această tehnologie de carbonilare este net superioară procedeelor aplicate în prezent, de cracare acid acetic sau oxidare acetaldehidă. Tennessee Eastman a anunţat construcţia unei instalaţii industriale pe baza acestui procedeu.

Pentru producerea acetatului de vinil, Halcon International a elaborat un procedeu avînd ca fază intermediară tot acetatul de metil, obţinut prin carbonilarea metanolului. Acesta reacţionează mai departe cu gaz de sinteză, obţinîndu-se etilidendiacetat. Concomitent, se produce şi anhidridă acetică, proporţia respectivă depinzînd de raportul $CO : H_2$ din gazul de sinteză. Reacţia principală a procedeului este cracarea etilidendiacetatului, cu producere de acetat de vinil şi acid acetic de reciclu.

Procedeul poate deveni atractiv din punct de vedere economic, dacă se integrează producţia respectivă cu o producţie concomitentă de anhidridă acetică.

Prin procedeele dezvoltate în ultimul timp, metanolul poate constitui materia primă şi pentru obţinerea etilenglicolului. Dintre procedeele noi de obţinere a etilenglicolului pe bază de materii prime nepetroliere, sînt în competiţie procedeul Union Carbide, pe bază de gaz de sinteză, procedeul Atlantic Richfield, pe bază de metanol şi oxid de carbon, şi procedeul Chevron, pe bază de formaldehidă, respectiv tot metanol.

Dintre acestea, procedeul Chevron pare a avea perspective favorabile, preţul de cost al produsului fiind apropiat de cel al etilenglicolului obţinut pe bază de etilenoxid, în Europa de Vest, unde preţul etilenei este relativ ridicat.

Procedeul mai are avantajul că se bazează pe o tehnologie industrială folosită la un moment dat de firma Du Pont, îmbunătăţită, însă, prin condiţii de lucru la presiuni mai reduse şi randamente mai mari. De asemenea, nu necesită catalizatori din metal nobil, cu condiţii dificile de recuperare. Tehnologia respectivă trebuie să fie îmbunătăţită în continuare pentru a fi competitivă cu tehnologia convenţională care se îmbunătăţeşte în timp şi prezintă flexibilitate în producerea oxidului de etilenă.

O instalaţie pe baza acestui procedeu ar urma să se realizeze într-un complex integrat de chimizare a gazului de sinteză, unde metanolul este produs şi prelucrat local la formaldehidă, fără costuri suplimentare de transport.

Tot din metanol, prin omologare, se poate obţine etanol, ceea ce a fost prezentat încă din 1950 de U.S. Bureau of Mines.

Aceeaşi cale de producere a etanolului din metanol a fost cercetată de mai multe firme din Europa, cu intenţia de a obţine în continuare etilenă, prin deshidratare. Dezvoltările recente, foarte promiţătoare, în domeniul pirolizei metanolului la olefine fac, însă, mai puţin interesantă obţinerea etanolului, respectiv a etilenei, pe calea omologării.

O prelucrare interesantă a metanolului a fost anunţată de Monsanto care a realizat alchilarea toluenului cu metanol, obţinînd etilbenzen şi stiren, în amestec. Tehnologia respectivă urmează să fie pusă la punct; în prezent se obţin randamente bune, concentraţia produselor este, însă, scăzută, iar catalizatorul necesită regenerări dese. Aplicarea în viitor a acestei tehnologii ar avea marele avantaj că se pot înlocui etilena şi benzenul, ca materii prime, cu toluen şi metanol.

Preocupări interesante de viitor constituie, de asemenea, folosirea metanolului, respectiv a form-

Tabelul 4

NOI DERIVAŢI AI METANOLULUI

Produs	Tehnologie	Condiţii de aplicare	Previziuni de aplicare	Consum aproximativ de metanol, t/t
Etilenă	Cracare catalitică	Perfecţionarea tehnologiei sau metanol mai ieftin.	Scară industrială înainte de 1990	3,47—3,98
Etilenglicol	Carbonilarea formaldehidei	Metanol mai ieftin	Scară industrială în 1990	0,61
Anhidridă acetică	Carbonilarea acetatului de metil	Metanol mai ieftin	Există scară industrială	0,35
Acetat de vinil	Reacţia gaz de sinteză-acetat de metil	Perfecţionarea tehnologiei şi metanol mai ieftin	Defavorabile. Fabricaţia trebuie integrată cu anhidrida acetică.	0,97
Etanol	Homologarea metanolului	Perfecţionarea tehnologiei	Defavorabile, datorită progreselor în cracarea metanolului şi etanolului din biomasă	0,77
Stiren	Alchilarea metanolului cu toluenul	Perfecţionarea tehnologiei	Bune	0,35
Metil-metracrilat	Condensarea formaldehidei cu metilpropionat.	Perfecţionarea tehnologiei	Bune	0,73
MTBE suplimentar	Izomerizarea n-butenelor pentru obţinere de izobutilenă suplimentară	Perfecţionarea tehnologiei	Scară industrială înainte de 1985	0,36

aldehidei, pentru producerea metacrilatului de metil. Tehnologia respectivă, cercetată de BASF şi Rohm and Haas, prevede adiţia formaldehidei la metilpropionat, cu conversii de peste 80% şi selectivităţi de 90%. Analiza economică teoretică a procesului pare încurajatoare şi favorabilă faţă de tehnologia folosită în prezent, bazată pe acetona produsă prin procedeul din cumen sau prin procedeul din izobutenă. Aceasta cu atît mai mult cu cît izobutena este deficitară şi foarte necesară producţiei de MTBE.

Preocupările pentru noi sinteze chimice pe bază de metanol, stadiul de dezvoltare al acestor tehnologii şi perspectivele de aplicare în viitor, se prezintă în tabelul 4. Presupunînd un progres modest pentru dezvoltarea în continuare a noilor tehnologii, se face estimarea că cererea de metanol va creşte în Europa de Vest cu încă 12%, faţă de previziunile iniţiale pentru anul 1990. Aceste estimări se bazează pe supoziţia realizării unor instalaţii industriale de etilenă, etilenglicol, anhidridă acetică, MTBE pe bază de metanol.

Metanolul, materie primă pentru proteine

După cercetări de aproape doi ani, a intrat în producţie industrială prima unitate de proteine din metanol, la I.C.I. Producţia de proteine poate deveni un consumator important de metanol, atît prin extinderea capacităţilor de producţie, cît şi datorită faptului că pentru o tonă de proteine se consumă circa 2 t metanol.

Cu toate că preţul proteinelor din metanol este încă destul de ridicat, prin perfecţionările tehnologice care se vor realiza şi prin mărirea capacităţii unităţilor la cîteva sute de mii de tone pe an, economicitatea producţiei se va îmbunătăţi.

Proteinele din metanol conţin circa 75% proteine, aminoacizi, minerale şi metale grele, vitamine, grăsimi şi acizi graşi şi au o putere calorică de 20 MJ/kg (4 775 kcal/kg).

Producţia de metanol, pe bază de materii prime noi

Cererea mereu crescîndă de metanol pune problema dezvoltării producţiei de metanol pe o bază de materii prime noi, materiile prime tradiţionale, de provenienţă petrochimică — gazul metan şi gazul natural —, fiind tot mai deficitare şi mai scumpe pe plan mondial.

Noile capacităţi ce urmează să se realizeze vor folosi materii prime tradiţionale numai în regiunile bogate în gaze naturale. Aşa vor fi instalaţiile anunţate din Canada, U.R.S.S., Arabia Saudită, Noua Zeelandă Trinidad, Malaiezia.

Alte instalaţii anunţate, din S.U.A., vor folosi gaz de sinteză produs din reziduurile grele din rafinării (Du, Pont, Getty Oil).

O importanţă deosebită va căpăta în viitor obţinerea metanolului din gazul de sinteză produs prin gazificarea cărbunelui. În prezent, producerea metanolului pe bază de cărbune este tehnic rezolvată. După tehnologia Lurgi sau Winkler, cărbunele este gazificat, apoi gazul este purificat preliminar şi adus la un raport H_2/CO de 2/1. După o nouă purificare de bioxid de carbon şi compuşi cu sulf, gazul de sinteză este apt pentru sinteza metanolului. Metanolul brut se purifică funcţie de utilizările prevăzute: metanol combustibil, metanol pentru sinteze chimice, metanol pentru piroliză.

Folosirea cărbunelui ca materie primă de bază pentru metanol ridică, însă, deocamdată, probleme economice: se pune problema rentabilităţii faţă de folosirea materiilor prime petrochimice.

Dintr-un studiu prezentat de ICI rezultă că metanolul pe bază de cărbune poate fi comercializat drept combustibil la un preţ competitiv faţă de produsele petroliere, în momentul în care preţul ţiţeiului atinge sau depăşeşte preţul de 28 dolari/baril. La acest preţ este rentabil a se folosi metanolul ca adaos în benzină. La un preţ al ţiţeiului de 31 dolari/baril, metanolul devine vandabil ca înlocuitor pentru motoare Diesel, iar la un preţ al ţiţeiului de 32,5 dolari/baril devine rentabilă transformarea metanolului în benzină.

Pe de altă parte, preţul metanolului obţinut din cărbune va scădea pe măsură ce subprodusul rezultat la gazificarea cărbunelui — SNG — va fi valorificat la un preţ mai bun, corelat cu preţul ţiţeiului, SNG fiind considerat echivalent ca valoare termică cu păcura.

O materie primă de perspectivă pentru obţinerea metanolului o constituie biomasa, din care, prin producere de biogaz — analog gazului natural —, se poate ajunge la metanol; investigările ştiinţifice în această direcţie sînt în curs.

Concluzii

Producţia de metanol va trebui să se dezvolte în viitor într-un ritm mai rapid, în special prin folosirea gazelor naturale de presiune joasă, a subproduselor de la fabricarea acetilenei şi a reziduurilor lichide grele din industria prelucrării ţiţeiului şi petrochimică. O importanţă deosebită o vor avea biomasa şi cărbunii, ca materii prime de bază pentru metanol.

Pe lîngă instalaţiile de metanol se vor instala mari unităţi consumatoare, care vor folosi o parte din gazul de sinteză neconform, purjele, cu separarea, mai ales prin absorbţie, a CO şi a hidrogenului, prin adsorbţie sau difuziune.

Înlocuirea produselor petroliere pentru producerea aromatelor şi a olefinelor va fi realizată la scară industrială în mai multe unităţi chiar în acest deceniu, cînd vor apărea şi numeroase alte instalaţii pentru produsele chimice menţionate.

Este foarte probabil ca producţia de proteine din metanol să capete o largă răspîndire, prin construirea unor unităţi gigant, de 200—500 000 t/an, capacitate, la care economicitatea procedeului va fi, fără îndoială, favorabilă.

Bibliografie

1. * * * CONNOLLY, PHILIP, Chemical Age, **10** april. 1981, p. 16
2. * * * Chem Eng. **28**, ian, 1980, p. 15
3. * * * Oiland Gaz J., **5**, 1979, p. 51
4. SHERWIN, B. M. Hydrocarbon Processing, mart. 1981, p. 79.
5. PONDER, C. T. Hydrocarbon Processing, mart. 1981, p. 67.
6. SCHULTZE, J., Chem. Ind., ian. 1978, p. 22
7. * * * Chemical Age, **30**, noiemb. 1979
8. * * * Chemical Age, **28**, mart. 1980, p. 20
9. * * * Hydrocarbon Process, febr. 1980, p. 67
10. * * * Hydrocarbon Process, ian. 1979, p. 56
11. * * * Chemical Age, **25** mai 1979, p. 14
12. DEJAIFVE, P., VEDRINE, C. J., BOLIS, V., DEROUANE, E. G. J. Catalisis, **63**, 1980, p. 331.
13. VEDRINE, J. C., DEJAIFVE P., GRABOWSCHI, E. D. Catalysis by Zeolits, (C) 1980, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, p. 29—37
14. * * * European Chemical News 10 noiemb. 1980, p. 22
15. * * * European Chemical News **22**, iun. 1981, p. 18
16. * * * Chem. 'Ind. **62**, febr. 1980, p. 182

RADU BACALOGLU
IAROSLAV HAVLIK

Substituţii nucleofile în clasa 1,3,5-triazinelor. VII. Studiul cinetic al sintezei coloranţilor reactivi *s*-triazinici

C.Z. 668-8: 547. 235.44

Sinteza coloranţilor reactivi s-triazinici implică reacţia în două etape a clorurii cianurice cu doi coloranţi, în mod obişnuit azoici, cu caracter de amine aromatice. Pe modelul, relativ simplu, al reacţiei clorurii cianurice cu aminoazobenzeni substituiţi s-au stabilit, în baza cercetărilor de cinetică, condiţiile optime de lucru pentru obţinerea unor coloranţi s-triazinici unitari. Discuţia are un caracter general, aplicabil la obţinerea oricărui colorant s-triazinic. Soluţiile propuse au fost verificate prin compararea rezultatelor sintezei după indicaţiile din literatură şi după procedee modificate în cazul a doi coloranţi Rubiniul reactiv M2A şi Roşu reactiv M.B.

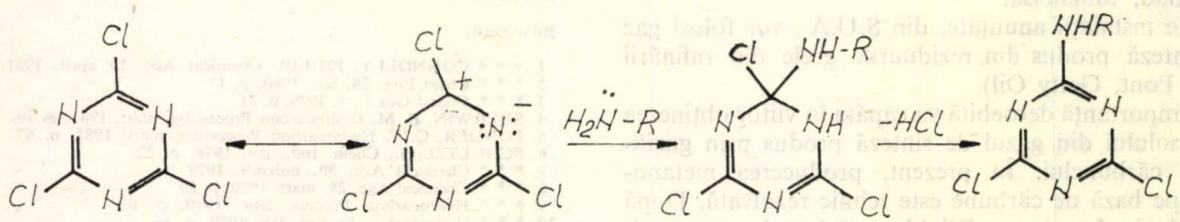
The synthesis of the s-triazinic reactive dyestuffs consists in a two step reaction of the cyanuric chloride with two dyestuffs, usually azoic dyestuffs, having aromatic amine character. The optimum working conditions for obtaining unitary s-triazinic dyestuffs were established by the relatively simple model of the reaction of the cyanuric chloride with substituted aminoazobenzenes, based on the kinetic investigations. The discussion has a general character, applicable to the manufacturing of any s-triazinic dyestuff. The solutions suggested were proved by comparing the results of the synthesis using the literature data and modified processes for two dyestuffs, reactive Red 7 (c I 17912) and reactive Red 3(c I 18159) respectively.

Синтез реактивных s-триазинных красителей предусматривает двухстадийную реакцию цианурхлорида с двумя красителями, как правило азо, амино-ароматического типа. На сравнительно простой модели реакции цианурхлорида с замещенными аминоазобензолами были установлены, на базе кинетического изучения, оптимальные рабочие условия получения унитарных s-триазиных красителей. Обсуждение вопроса имеет общий характер, охватывающий получение любого S-триазинного красителя. Предложенные решения проверялись сравнением результатов синтеза по литературным указаниям и по модифицированным способам в случае двух красителей: Красной реактивный 7 (c I 17912) и Красный реактивный 3(c I 18159).

Fixarea coloranţilor pe fibre celulozice prin reacţia dintre grupările hidroxilice ale acestora şi grupările funcţionale reactive ale coloranţilor respectivi, a dus la lansarea unor tipuri noi de produse de valoare deosebită tinctorială cu rezistenţe remarcabile ale vopsirilor.

Începînd din 1956 firma ICI introduce în producţie seria de coloranţi „Procion" constînd din produsul de reacţie a unui colorant de obicei azoic dar şi antrachinonic, ftalocianinic cu grupări aminice active, cu clorura cianurică.

Clorura cianurică manifestă o deosebită reactivitate faţă de agenţi nucleofili cu grupări hidroxilice, tiolice sau aminice datorită deficitului de electroni de la atomii de carbon rezultat prin efectul mezomer al celor trei atomi de azot din ciclu şi efectul inductiv al celor trei atomi de clor. Printr-un mecanism de adiţie-eliminare bimolecular poate avea loc substituirea atomilor de clor conform cu reacţia în două etape [1, 2] :



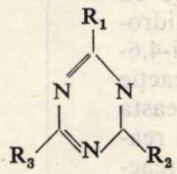
După substituirea primului atom de clor gruparea aminică-hidroxilică sau tiolică introdusă în nucleul *s*-triazinic micşorează reactivitatea faţă de o substituţie ulterioară prin efectul său mezomer

Nota VI a apărut în J. Prakt. Chem. 317, fasc. 1, 1975, p. 81.

Dr. ing. RADU BACALOGLU, Institutul politehnic—Timişoara. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. IAROSLAV HAVLIK, Centrul de chimie — Timişoara.

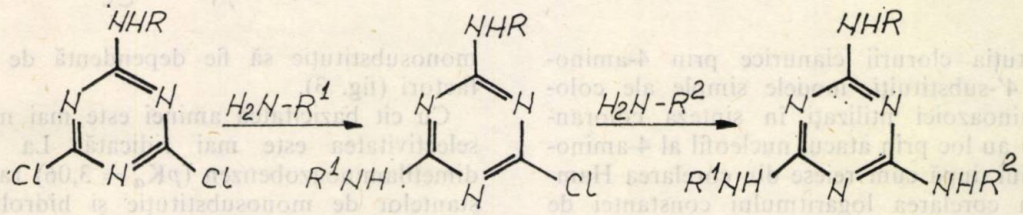
Tabelul 1

COLORANȚI REACTIVI TRIAZINICI COMERCIALI CU STRUCTURA



Denumirea comercială	R_1	R_2	R_3	Literatură
Roşu strălucitor bireactiv 8H	Cl	Cl	anilină $\xrightarrow{alc.}$ acid H	[3]
Procion brilliant Red M-2BS	Cl	Cl	acid ortanilic $\xrightarrow{alc.}$ acid I	[4]
Galben reactiv MR	Cl	NH_2	acid amino-C → N-acetil-1,3-fenilendiamină	[3]
Reactiv Red 88 (CI 18205)	Cl	Cl	6-amino-acid *m*-toluensulfonic $\xrightarrow{alc.}$ acid H	[4]
Reactiv Blue 81 (CI 18245)	Cl	Cl	acid 5-amino-2-anilinbenzensulfonic $\xrightarrow{alc.}$ acid H	[5]
Reactiv Red 6 (CI 17965)	Cl	Cl	acid 2-amino-1-fenol-4-sulfonic $\xrightarrow{alc.}$ acid 6-amino-1-naftol-3,5-disulfonic (complex Cu 1:1)	[5]
Albastru turcesc reactiv ftalocianinic	Cl	NH_2	ftalocianină de Cu sulfoclorurată şi condensată cu acid 1,3-fenilendiamin-4-sulfonic	[3]
Rubiniu reactiv M2A	Cl	$NaSO_3C_6H_4NH$	acid 2-amino-fenol-4-sulfonic $\xrightarrow{alc.}$ acid I (complex Cu)	[3,5]
Roşu reactiv MB	Cl	C_6H_5NH	acid ortanilic $\xrightarrow{alc.}$ acid H	[3,5]

donor de electroni. Reacţia de substituţie a atomilor de clor rămaşi poate fi totuşi realizată dar cu viteze progresiv reduse pentru cel de-al doilea şi cel de-al treilea atom de clor.



Devine astfel posibilă chiar substituţia nesimetrică cu trei amine diferite a nucleului *s*-triazinic.

Sinteza coloranţilor reactivi *s*-triazinici se bazează tocmai pe reactivitatea diferenţiată a celor trei atomi de clor. Sînt utilizaţi pe scară relativ largă două tipuri de astfel de coloranţi — coloranţi cu sisteme *s*-triazinice posedînd doi atomi de clor deci monoaril aminici şi coloranţi cu sisteme *s*-triazinice posedînd un singur atom de clor deci diaril aminaţi. În cazul celor din urmă cele două arilamine pot fi identice dar mai adesea diferite pentru a ajunge la caracteristici tinctoriale cît mai variate cu putinţă.

Cel de-al treilea atom de clor este util fixării colorantului pe fibră în condiţiile vopsirii.

Arilaminele utilizate pentru obţinerea coloranţilor reactivi sînt în mod obişnuit din clasa coloranţilor azoici dar pot fi şi coloranţi antrachinonici, ftalocianinici ş.a.m.d. În tabelul 1 este prezentată o selecţie a cîtorva din aceşti coloranţi.

Cel de-al treilea atom de clor din 2,6-diarilamino-1,3,5-triazine poate fi înlocuit printr-o grupare amino sau alchilamino rezultînd coloranţi direcţi apreciaţi.

Sinteza coloranţilor reactivi şi substantivi *s*-triazinici ridică cîteva probleme deosebit de dificile de selectivitate a reacţiilor implicate.

Întrucît reacţia are loc cu formare de HCl care protonează în parte amina şi o poate astfel scoate din sistem, este necesară adăugarea unei baze mult mai ieftine decît amina cum ar fi Na_2CO_3 sau NaOH pentru neutralizarea acidului clorhidric. Aceasta se poate realiza doar în mediu apos sau

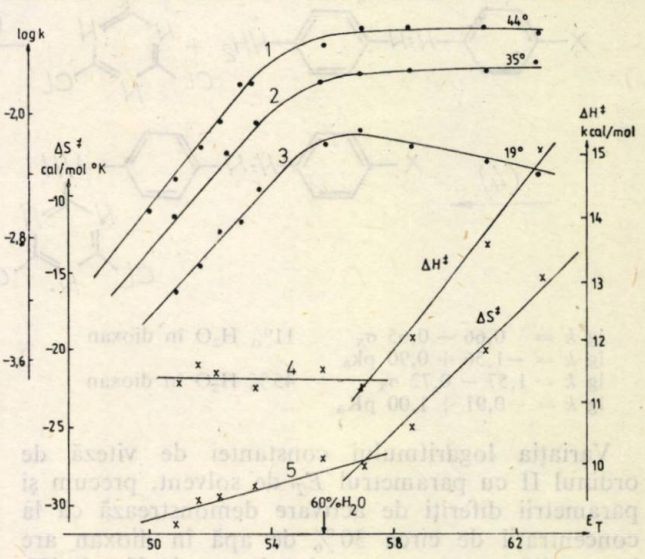


Fig. 1. Variaţia logaritmului constantelor de viteză pseudomoleculare ale hidrolizei unui atom de clor din clorura cianurică (*1*, *2*, *3*) la diverse temperaturi, a entropiei şi entalpiei de activare (*4*, *5*) în funcţie de parametrul E_T.

în amestecuri de apă—solvenţi organici. În astfel de condiţii alături de reacţia aminei aromatice cu clorura de cianuril poate avea loc şi are loc o hidroliză parţială a acesteia cu formarea 2-hidroxi-4,6-diclor-1,3,5-triazinei. Este scoasă astfel din reacţie o parte din clorura cianurică şi totodată prin aceasta apare un exces de amină aromatică ce poate realiza o disubstituţie nedorită. Pentru evitarea reacţiei de hidroliză a clorurii cianurice a fost studiată cinetica şi mecanismul acesteia. În figura 1 este redată variaţia constantelor de viteză pseudomonomoleculare ale hidrolizei unui atom de clor din clorura cianurică, precum şi modificarea entalpiei şi entropiei de activare a acestui proces cu parametrul E_T ce caracterizează polaritatea solventului în amestecurile de dioxan apă [6]. Inflexiunile în aceste reprezentări la o concentraţie de circa 60% în apă pot fi explicate prin modificări în mecanismul de reacţie. La concentraţii mici de apă etapa lentă a procesului este atacul nucleofil al moleculei de apă (1) iar la concentraţii mari devine eliminarea ionului de clor (2):

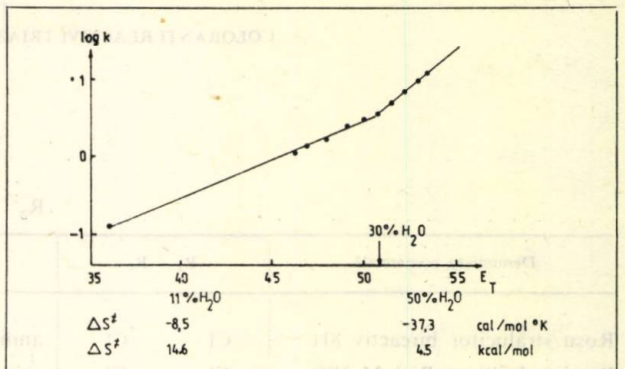
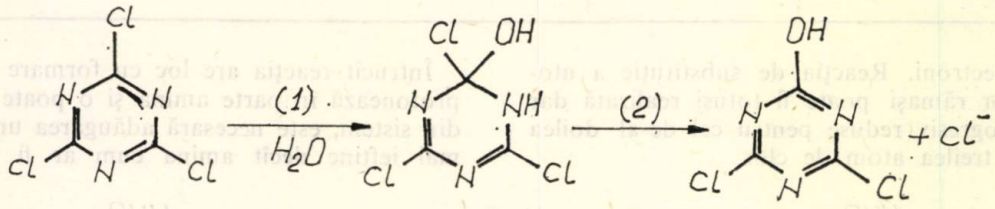
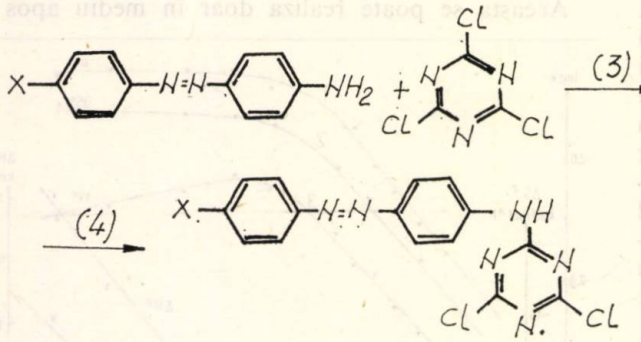


Fig. 2. Variaţia logaritmului constantei de viteză de ordinul II, cu parametrul E_T la monosubstituţia clorurii cianurice cu 4-amino-4'-nitroazobenzen în dioxan apos la 35,1°C.

Dependenţa de diverşi parametri a hidrolizei clorurii de cianuril şi a monosubstituţiei prin 4-aminoazobenzeni face ca selectivitatea reacţiei de



Monosubstituţia clorurii cianurice prin 4-aminoazobenzeni 4'-substituiţi, modele simple ale coloranţilor aminoazoici utilizaţi în sinteza coloranţilor reactivi au loc prin atacul nucleofil al 4-aminoazobenzenului după cum reiese din corelarea Hammett şi din corelarea logaritmului constantei de viteză cu pK_a al aminei [7]:



monosubstituţie să fie dependentă de o serie de factori (fig. 3).

Cu cît bazicitatea aminei este mai mare cu atît selectivitatea este mai ridicată. La 2-amino-4'-dimetilaminoazobenzen ($pK_a = 3{,}06$) raportul constantelor de monosubstituţie şi hidroliză este de circa 20 500 şi scade pentru cazul 4-amino-4'-nitro-

$\lg k = 0{,}66 - 0{,}65\ \sigma_x$ 11% H_2O în dioxan
$\lg k = -1{,}56 + 0{,}90\ pk_a$
$\lg k = 1{,}57 - 0{,}72\ \sigma_x$ 45% H_2O în dioxan
$\lg k = -0{,}91 + 1{,}00\ pK_a$

Variaţia logaritmului constantei de viteză de ordinul II cu parametrul E_T de solvent, precum şi parametrii diferiţi de activare demonstrează că la concentraţii de circa 30% de apă în dioxan are loc modificarea mecanismului de reacţie (fig. 2) [7].

La concentraţii mari de apă este lent atacul nucleofil (3), iar la concentraţii mici eliminarea acidului clorhidric (4), după cum reiese şi din examinarea parametrilor aparenţi de activare (fig. 2) [7].

azobenzenului ($pK_a = 1{,}35$) la 1 380 (dioxan 45% apă).

Schimbările de mecanism în funcţie de polaritatea solventului în ambele procese — hidroliză şi substituţie la polarităţi diferite ale solventului face ca evoluţia raportului celor două constante de viteză în funcţie de parametrul E_T să prezinte forma unei curbe cu minim. În cazul reacţiei cu 4-amino-4'-nitroazobenzen la 35°C (fig. 3) raportul constantelor de viteză de 126 000 în dioxan-apă cu 0% apă scade pînă la circa 1 300 în dioxan-apă cu 50% apă pentru a creşte din nou la 33 000 în dioxan-apă cu 95% apă.

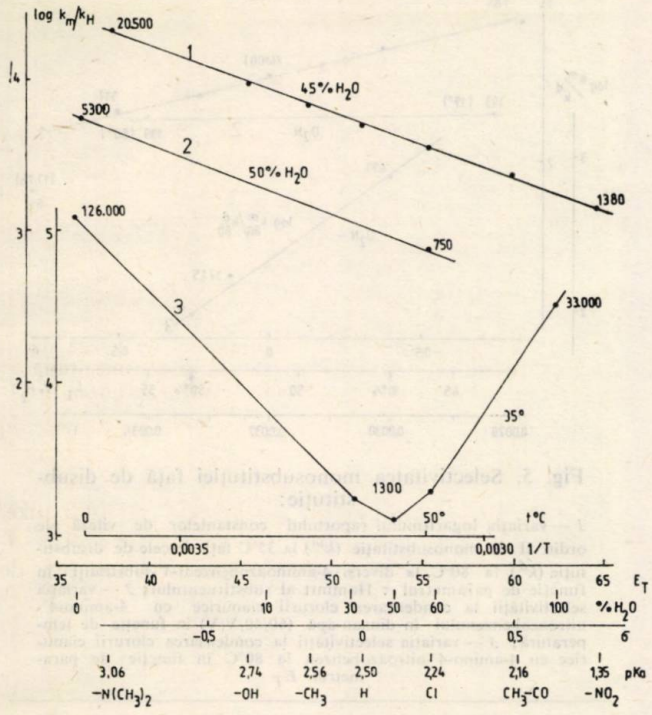


Fig. 3. Selectivitatea monosubstituției clorurii cianurice cu 4-aminazobenzenii-4-substituiți (k_m) față de hidroliză (k_H) în dioxan apos:

1 — variația selectivității în funcție de pK_a a colorantului aminoazoic; *2* — variația selectivității monosubstituției clorurii cianurice prin 4'-amino-4-nitroazobenzen în dioxan — apă 50% vol în funcție de temperatură; *3* — variația selectivității în funcție de parametrul E_T la monosubstituția clorurii cianurice cu 4'-amino-4-nitroazobenzen la 35°C.

Diferența dintre energiile de activare a celor două procese implicate determină o scădere a selectivității odată cu creșterea temperaturii. În cazul 4-amino-4'-nitroazobenzenului în dioxan-apă cu 50% apă raportul constantelor de viteză scade de la 5 000 la 0°C la 750 la 50°C.

Din cele prezentate rezultă că este posibilă asigurarea unei selectivități corespunzătoare (raportul constantelor de monosubstituție și hidroliză peste 1000) chiar în cazul aminelor puțin bazice dacă se lucrează la temperaturi cît mai scăzute și la concentrații relativ mari în apă — polarități mari de solvent sau dimpotrivă concentrații mici de apă — polarități mici de solvent. Dacă reacția clorurii cianurice urmează a fi efectuată cu două amine de bazicități diferite în cele două etape, este evident recomandabilă în prima etapă reacția cu amina mai bazică — deci mai reactivă — pentru a mări selectivitatea față de hidroliză.

O altă problemă importantă în sinteza coloranților reactivi rezultați prin substituția nucleofilă a doi atomi de clor din clorura cianurică prin două

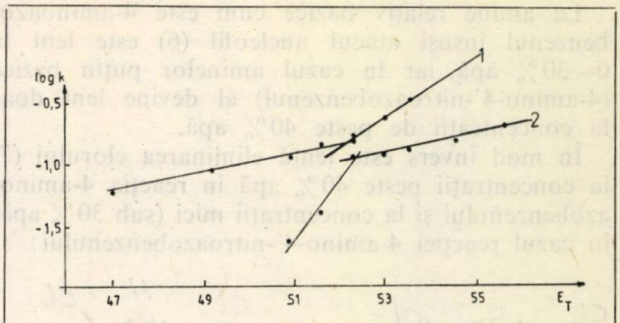
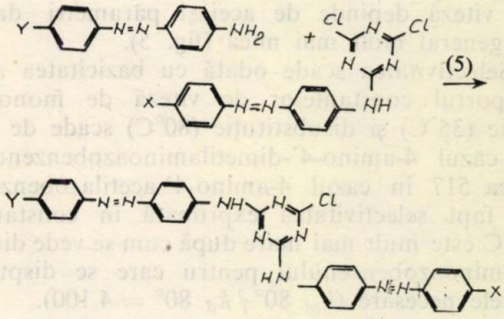


Fig. 4. Variația logaritmului constantelor de viteză de ordin II în funcție de parametrul E_T la 80°C în dioxan apos:

1 — disubstituția cu 4-amino-4'-nitroazobenzen; *2* — disubstituția cu 4-aminoazobenzen.

amine diferite este asigurarea în măsura posibilului a unei cît mai bune selectivități a produsului mixt față de cele două produse unitare posibile. Numai așa poate fi posibilă o bună omogenitate și reproductibilitate a coloranților și vopsirilor. A fost studiată cinetica reacției 2-arilazoarilamino-4,6-diclor-1,3,5-triazinelor substituite în nucleul arilic cu 4-aminoazobenzeni 4'-substituiți.



Logaritmul constantelor de viteză de ordinul II corelează cu parametrii de substituent și valorile pK_a ale aminelor după cum urmează, la 80°C în apă-dioxan (40% apă) [8]:

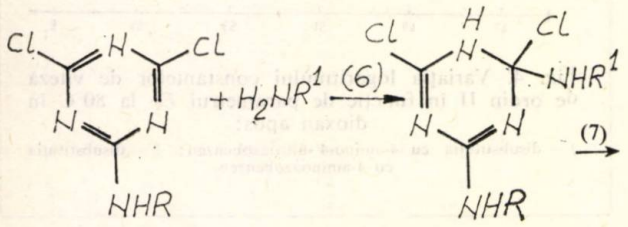
$\lg k = -0{,}96 - 0{,}27\ \sigma_Y$ $\quad X = Y$
$\lg k = -1{,}90 + 0{,}38\ pK_a$ $\quad X = Y$
$\lg k = -1{,}17 - 0{,}51\ \sigma_Y$ $\quad X = -N(CH_3)_2$
$\lg k = -2{,}93 + 0{,}72\ pK_a$ $\quad X = -N(CH_3)_2$
$\lg k = -0{,}87 - 0{,}47\ \sigma_Y$ $\quad X = -NO_2$
$\lg k = -2{,}49 + 0{,}66\ pK_a$ $\quad X = -NO_2$
$\lg k = -0{,}95 + 0{,}03\ \sigma_X$ $\quad Y = -H$

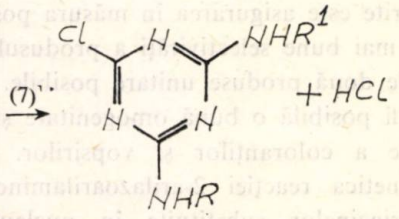
Din aceste corelări reiese clar rolul nucleofil al aminei și cel electrofil al diclortriazinei.

În figura 4 se prezintă variația logaritmului constantelor de viteză cu parametrul E_T de solvent [8]. În baza acestor date se poate conchide că în disubstituție poate fi etapă lentă atît atacul nucleofil, cît și eliminarea atomului de clor în funcție de polaritatea solventului și bazicitatea aminei.

La amine relativ bazice cum este 4-aminoazobenzenul însuşi atacul nucleofil (6) este lent la 0—30% apă, iar în cazul aminelor puţin bazice (4-amino-4'-nitroazobenzenul) el devine lent doar la concentraţii de peste 40% apă.

În mod invers este lentă eliminarea clorului (7) la concentraţii peste 40% apă în reacţia 4-aminoazobenzenului şi la concentraţii mici (sub 30% apă) în cazul reacţiei 4-amino-4'-nitroazobenzenului:



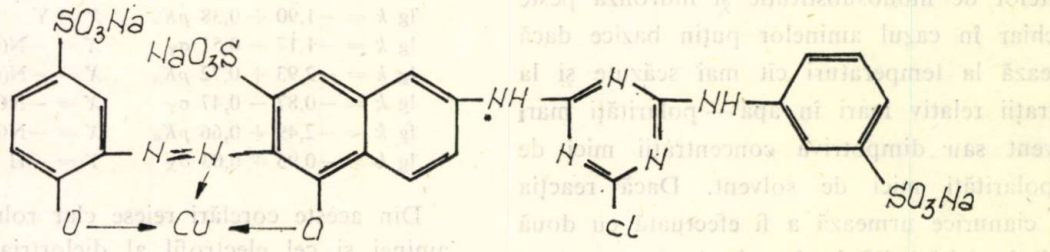


Selectivitatea monosubstituţiei faţă de disubstituţie exprimată prin raportul dintre constantele de viteză depinde de aceiaşi parametri dar este în general mult mai mică (fig. 5).

Selectivitatea scade odată cu bazicitatea aminei. Raportul constantelor de viteză de monosubstituţie (35°C) şi disubstituţie (80°C) scade de la 785 în cazul 4-amino-4'-dimetilaminoazobenzenului la circa 517 în cazul 4-amino-4'-acetilazobenzenului. În fapt selectivitatea exprimată în constante de 80°C este mult mai mare după cum se vede din cazul 4-aminoazobenzenului pentru care se dispune de datele necesare (k_m 80° / k_d 80° = 4 100).

Temperatura practic nu influenţează selectivitatea în cazul 4-amino-4'-nitroazobenzenului iar creşterea polarităţii solventului o micşorează considerabil (la 10% apă raportul constantelor de viteză este de 699, iar la 50% apă doar 97).

Se poate deduce de aici că pentru a favoriza



monosubstituţia faţă de disubstituţie trebuie ca în prima etapă să fie realizată reacţia cu amina cea mai bazică. Această concluzie se suprapune cu cea privind selectivitatea aminoliză / hidroliză discutate mai sus şi este în consecinţă categoric de recomandat.

Temperatura este de preferat să fie aleasă cît mai scăzută pentru a asigura selectivitatea faţă de

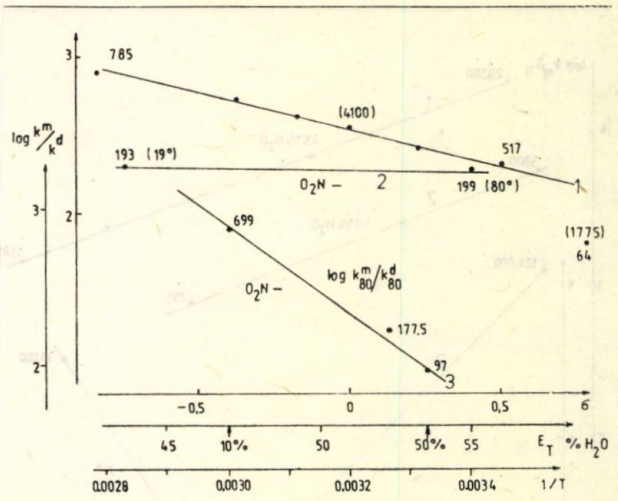


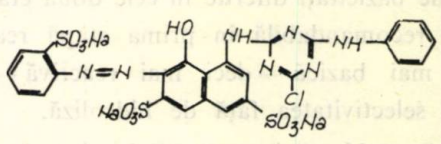
Fig. 5. Selectivitatea monosubstituţiei faţă de disubstituţie:

1 — variaţia logaritmului raportului constantelor de viteză de ordin II de monosubstituţie (k^m) la 35°C faţă de cele de disubstituţie (k^d) la 80°C la diverşi 4-aminoazobenzeni-4'-substituiţi în funcţie de parametrul τ Hammtt al substituentului; *2* — variaţia selectivităţii la condensarea clorurii cianurice cu 4-amino-4'-nitroazobenzenului în dioxan-apă (60/40/V/V) în funcţie de temperatură; *3* — variaţia selectivităţii la condensarea clorurii cianurice cu 4-amino-4'-nitroazobenzen la 80°C în funcţie de parametrul E_T.

hidroliză cu atît mai mult cu cît ea nu are nici o influenţă asupra selectivităţii monosubstituţie—disubstituţie.

Pentru o foarte bună selectivitate monosubstituţie—disubstituţie paralelă cu una monosubstituţie—hidroliză trebuie lucrat într-un solvent cu un conţinut cît mai mic de apă, deci cît mai puţin polar. Acest deziderat nefiind însă realizabil din considerente tehnologice trebuie să se lucreze la concentraţii peste 50% apă, sacrificînd însă selectivitatea mono-disubstituţie. Acest sacrificiu poate fi acceptabil în cazul unor amine relativ bazice dar devine important în cel al aminelor puţin bazice.

Rezultatele cinetice prezentate au fost verificate prin sinteza a doi coloranţi reactivi Rubiniu M2A (CI 17912 Reactiv Red 7)



Rubiniul reactiv M2A a fost obţinut din clorură cianurică prin condensare cu acid metanilic (pK_a =

= 3,6—3,78) [9—11] şi complexul de iCu al colorantului rezultat prin cuplarea acidului 2-aminofenol-4-sulfonic cu acid I în mediu alcalin ($pK_a = 2,85$ determinat spectrofotometric [8]). S-au efectuat două sinteze, una conform literaturii [3], care recomandă reacţia în prima etapă cu colorantul azoic (avînd bazicitatea mai scăzută!) şi în a doua cu acidul metanilic (mai bazic!) iar cealaltă în ordinea condensărilor propuse în lucrarea de faţă, adică exact invers.

Roşul Reactiv MB a fost obţinut din clorură cianurică prin condensare cu anilină (pK_a 4,6—4,64 [12—14]) şi colorantul azoic rezultat prin diazotatrea acidului ortanilic şi cuplarea alcalină a sării de diazoniu cu acid 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (acid H) ($pK_{a3} = 2,68$ determinată spectrofotometric [8]). Şi în acest caz literatura recomandă în primă etapă condensarea cu colorantul azoic mai puţin bazic şi apoi cu anilina. S-au efectuat condensările în aceste condiţii precum şi invers.

Toate sintezele s-au realizat utilizînd dispersarea fină a clorurii de cianuril în apă prin turnarea unei soluţii concentrate de clorură de cianuril în dioxan peste apă cu gheaţă.

Prima etapă de condensare s-a efectuat la 0°C sub adăugarea unei soluţii 10% Na_2CO_3 în exces pentru menţinerea pH la 6,8—7 în variantele conforme cu literatura şi la 0°C menţinînd pH la valoarea 6 prin adaos treptat de NaOH în varianta nouă. În etapa a doua reacţia s-a efectuat la 40°C menţinînd pH după cum s-a prezentat. Detalii privind sinteza, izolarea şi caracterizarea produselor sînt prezentate în partea experimentală.

Randamentele obţinute prin folosirea procedeului din literatură, în colorant reactiv asimetric, determinat spectrofotometric este de circa 82—84%. În acest caz se formează cu un randament de circa 6—8% colorantul simetric conţinînd două grupări azoice şi 4—6% produsul de condensare simetric conţinînd două resturi arilaminice, după cum reiese din aprecierea semicantitativă a cromatogramelor în strat subţire.

Procedeul propus în această lucrare duce la randamente de colorant reactiv asimetric determinat spectrofotometric de circa 94—95% practic lipsit de produse simetrice.

În concluzie se poate afirma că prin modificări foarte simple ale proceselor tehnologice de obţinere a coloranţilor reactivi triazinici realizate în baza cercetării din această lucrare a cineticii şi mecanismului reacţiei clorurii de cianuril cu apa şi coloranţii aminoazoici se pot obţine atît îmbunătăţiri ale randamentelor, cît şi mai cu seamă ale proprietăţilor tinctoriale ale acestor coloranţi.

Detalii privind sinteza, izolarea şi caracterizarea coloranţilor

Sinteza colorantului acid 2-aminofenol-4-sulfonic alc. acid I şi a complexului de Cu s-a realizat conform cu [3] cu unele modificări. 0,1 mol acid 2-aminofenol-4-sulfonic tehnic „Bayer" s-a dizolvat în 200 ml apă cu 12 ml HCl 30% după care masa s-a răcit la 5°C prin adaos de 150 g gheaţă şi s-a diazotat cu 0,1 mol $NaNO_2$ sub formă de soluţie 30% care s-au adăugat în picături sub agitare în decurs de 20 min. Controlul sfîrşitului diazotării s-a făcut cu hîrtie iod-amidonată iar excesul de acid azotos s-a distrus cu acid sulfamic. Acidul clorhidric s-a neutralizat prin adaos sub agitare energică a unei soluţii apoase de carbonat de sodiu de 10%.

0,1 mol acid I p.a. „Chemapol" s-a dizolvat în 250 ml apă, s-a transformat în sare de sodiu prin adaos de 0,12 moli Na_2CO_3 sub formă de soluţie 20%, s-a răcit cu 100 g gheaţă la 5°C după care soluţiei brune i s-a adăugat în picături sub agitare energică în decurs de 30 min sarea de diazoniu. pH-ul s-a menţinut între 7 şi 7,5 (măsurat pH-metric) prin adaos de soluţie Na_2CO_3 10%. Masa de reacţie s-a agitat timp de 2 ore la 5—8°C după care s-a mărit progresiv temperatura în decurs de 30 min. la 15°C şi s-a menţinut încă o oră la această temperatură pînă la dispariţia sării de diazoniu verificat prin reacţia în picături cu soluţia alcalină de acid H. Colorantul roşu-cărămiziu s-a separat prin filtrare şi s-a spălat pe filtru cu soluţie de NaCl. S-a uscat la 65—70°C. Colorantul monoazoic brut analizat prin cromatografie în strat subţire (fază staţionară silicagel „Merck" grosime 0,25 mm, dimensiuni plăci 10×20 cm, fază mobilă: izopropanol-metiletilcetonă-amoniac 25% 4:3:3) prezintă un colorant parazit violet în mediu alcalin cu $R_F = 0,56$ alături de colorantul principal roşu-violet cu $R_F = 0,60$. Colorantul parazit s-a eliminat prin triplă reprecipitare din apă cu clorură de sodiu.

Spectrul de absorbţie în U.V.—VIS. al colorantului pur (acid liber) prezintă în soluţie apoasă de acetat de amoniu 1% următoarele maxime: 232 nm ($\varepsilon = 27000$), 300 nm ($\varepsilon = 16000$) şi 500 nm ($\varepsilon = 33600$), iar în soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 0,1 N maxime la 232 nm ($\varepsilon = 27\,500$), 310 nm ($\varepsilon = 12\,900$) şi 542 nm ($\varepsilon = 27\,000$).

Jumătate din pasta de colorant monoazoic brut s-a suspendat în 250 ml apă, s-a adăugat 3 ml de acid acetic glacial, 12,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dizolvat în 100 ml apă, 12 g acetat de sodiu cristalizat şi s-a menţinut sub agitare timp de 1,5 h la 50—55°C. S-a format o suspensie brună care s-a separat prin filtrare şi s-a uscat la 65—70°C [3]. Colorantul complexat analizat cromatografic în condiţiile descrise prezintă o singură pată roşie-violetă cu $R_F = 0,62$. Colorantul parazit prezent în colorantul brut nu a complexat şi s-a eliminat total prin apele de filtrare.

Pentru caracterizarea spectrofotometrică în vizibil şi ultraviolet a complexului de Cu s-au eliminat sărurile anorganice din colorantul brut prin dublă suspendare în apă distilată urmată de filtrare şi uscare la 60—70°C timp de 3 h. Colorantul prezintă în soluţie apoasă de acetat de amoniu 1% un maxim de absorbţie la 516 nm ($\varepsilon = 35\,200$), iar în soluţie apoasă de NaOH 0,1 N maxime la 312 nm ($\varepsilon = 21\,800$) şi 516 nm ($\varepsilon = 36\,600$). Spectrul de U.V.—VIS. a fost utilizat pentru determinarea cantitativă a colorantului în vederea condensărilor ulterioare (legea Lambert Beer se verifică la concentraţii de $1,5 \cdot 10^{-5} - 4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

Sinteza colorantului ortanilic $\xrightarrow{alc.}$ *acid H* [3].

0,1 mol acid ortanilic tehnic „Bayer" s-a dizolvat în 200 ml apă cu 25 ml soluţie HCl 30%, masa s-a răcit la 5°C şi s-a diazotat direct cu 0,1 mol $NaNO_2$ sub formă de soluţie apoasă 20% după care excesul de acid clorhidric s-a neutralizat cu soluţie de Na_2CO_3 10%. 0,1 mol acid H p.a. „Fluka" s-a transformat în sare de sodiu în 350 ml apă iar soluţiei brune răcite la 2—5°C i s-a adăugat în picături sub agitare energică în decurs de 30 min. o suspensie de diazoderivat. pH-ul s-a menţinut între 8,4—8,6 iar temperatura între 3 şi 5°C prin răcire exterioară cu gheaţă.

Cuplarea s-a controlat prin decelarea în aureolă a unei picături salefiate din masa de reacţie pe hîrtie de filtru a excesului de acid H cu 4-nitroanilină diazotată şi a diazoderivatului acidului ortanilic cu soluţie de acid H alcalinizat. Durata cuplării a fost de 2,5 h.

O probă din masa de reacţie în finalul cuplării a indicat prezenţa a doi coloranţi paraziţi (decelaţi prin cromatografie în strat subţire în condiţiile utilizate la coloranţii anteriori), unul roşu iar celălalt violet în atmosferă amoniacală, care însă s-au eliminat practic total prin salefierea masei de reacţie la soluţie de NaCl 10%, filtrare şi spălare a reziduului cu soluţie NaCl 10%.

Colorantul monoazoic roşu-slab violet prezintă un $R_F = 0,62$ în condiţiile de cromatografiere indicate anterior. Datorită prezenţei a trei grupe sulfonice în moleculă, prezintă o solubilitate ridicată în apă astfel încît nu s-a reuşit obţinerea sa liber de săruri anorganice, izolarea sa fiind realizată prin salefiere. Pentru calcularea coeficientului molar

de extincție s-a spectrofotometrat o probă cu conținut cunoscut de NaCl determinat din procentul de clor obținut prin titrare cu azotat de argint.

Colorantul prezintă în soluție apoasă de acetat de amoniu 1% maxime de absorbție la 312 nm ($\varepsilon = 11100$) și 520 nm ($\varepsilon = 27100$) iar în soluție apoasă de NaOH 0,1 n la 237 nm ($\varepsilon = 24700$), 312 nm ($\varepsilon = 11000$) și 518 nm ($\varepsilon = 26800$).

Sinteza colorantului Rubiniu Reactiv M2A s-a realizat în două variante conform rețetei din literatură [3] și într-o variantă originală.

Modul de lucru conform rețetei din literatură [3]:

0,02 mol colorant monoazoic complexat (sare disodică) dozat prin spectrofotometrie în vizibil s-a dizolvat în 120 ml apă, s-a răcit la 2°C exterior cu gheață iar soluția obținută s-a turnat în picături în decurs de 30 min. sub agitare eficace peste dispersia obținută prin dizolvarea a 0,02 mol de clorură cianurică p.a. „Schuhardt" cu 15 ml dioxan anhidru și turnare în picături sub agitare energică peste 25 ml apă și 20 g gheață. Masei de reacție i s-a adăugat o soluție de Na_2CO_3 pentru a se menține *p*H-ul între 6,8 și 7, s-a agitat încă o oră la 5°C după care s-a adăugat 0,02 mol acid metanilic p.a. „Schuhardt". Masa de reacție s-a încălzit în decurs de 30 min. la 40°C și s-a menținut temperatura între 38 și 40°C timp de 4 ore, iar *p*H-ul între 7,2 și 7,4 prin adaos intermitent de soluție Na_2CO_3 10%. După încheierea condensării (stabilit cromatografic prin dispariția monocondensatului din masa de reacție) masa s-a salefiat cu 1,5 mol NaCl, s-a răcit la 20°C, s-a filtrat și s-a uscat la 55—60°C. Determinarea cantităților de coloranți puri rezultați din sinteza descrisă anterior cît și cele indicate s-a făcut prin spectrofotometrie în vizibil prin metoda uzuală, solventul utilizat fiind soluția apoasă de acetat de amoniu 1%. Legea Lambert Beer s-a verificat în toate cazurile în domeniul de concentrații cuprins între 5.10^{-6} și $2.5\,10^{-5}$ mol/l. În cazul coloranților bruți obținuți conform rețetei din literatură care au prezentat drept coloranți paraziți produsele de dicondensare ale clorurii cianurice cu coloranții monoazoici, conținutul de colorant al probei determinat prin spectrometrie a fost corectat în funcție de procentul de colorant simetric raportat la colorantul principal. Determinarea concentrației coloranților secundari s-a făcut prin cromatografiere în strat subțire pe silicagel G și determinare a intensității spoturilor cu „Chromoscan" Joyce Loebl S.U.A. Colorantul pur s-a obținut prin triplă reprecipitare cu NaCl a colorantului brut. Eliminarea coloranților paraziți s-a urmărit prin cromatografie în strat subțire condițiile de cromatografiere fiind descrise la coloranții anteriori. Colorantul clortriazinic pur prezintă un spot roșu-violet cu $R_F = 0{,}58$.

Spectrele de absorbție U.V—VIS ale soluțiilor apoase de acetat de amoniu 1% prezintă maxime de absorbție caracteristice la 520 nm ($\varepsilon = 31800$) și 285 nm ($\varepsilon = 41000$) iar ale soluțiilor apoase de hidroxid de sodiu 0,1 N maxime la 518 ($\varepsilon = 23300$), 281 ($\varepsilon = 41800$) și 240 nm ($\varepsilon = 47300$).

Cantitățile obținute de produse calculate în baza analizelor menționate au fost de 0,416 mol colorant triazinic asimetric și 0,016 mol colorant triazinic simetric.

Modul de lucru propus pe baza studiilor cinetice (varianta originală).

S-a procedat similar cu modul de lucru descris anterior cu diferența că în prima etapă clorura de cianuril s-a condensat timp de o oră la *p*H-ul de 6,5—7 cu acidul metanilic, iar în etapa a doua timp de 7 ore cu colorantul aminoazoic la același *p*H. Totodată s-a utilizat pentru neutralizarea acidului clorhidric eliberat în urma condensării o soluție apoasă de 5% NaOH. S-au obținut 0,188 mol de colorant pur.

Sinteza colorantului Roșu Reactiv MB

Modul de lucru conform rețetei din literatură [3]

0,02 mol colorant monoazoic dizolvat în 150 ml apă, s-a condensat cu cantitatea stoichiometrică de clorură de cianuril sub formă de dispersie obținută în modul descris la colorantul Rubiniu Reactiv M2A, la *p*H 6 și 0°C, timp de două ore.

Colorantul diclortriazinic s-a condensat apoi cu cantitatea stoichiometrică de anilină p.a. „Reactivul" timp de trei ore la 40°C și *p*H 6,5—7 după care masa de reacție s-a salefiat cu 1 mol clorură de sodiu, filtrat, iar reziduul s-a uscat la 55—60°C. S-au obținut 0,168 mol colorant triazinic asimetric și 0,012 mol colorant simetric. (determinate analog prin spectroscopie U.V.—VIS. și cromatografie pe strat subțire semicantitativă).

Modul de lucru propus

În prima etapă s-a condensat 0,02 mol clorură de cianuril dispersată cu cantitatea stoichiometrică de anilină, la 0—2°C timp de o oră la *p*H de 6,5—7, după care s-a adăugat masei 0,02 mol colorant monoazoic și s-a menținut sub agitare la 40—45°C și *p*H = 6,5—7 timp de 6 h. Colorantul s-a separat în modul descris anterior. S-au obținut 0,19 mol colorant pur.

Reprecipitarea cu clorură de sodiu a soluției apoase a colorantului rezultat din sinteză conform variantei propuse a condus la un colorant unitar cromatografic ($R_F = 0{,}54$ roșu-violet). Spectrele de absorbție ale soluțiilor apoase de acetat de amoniu 1% prezintă maxime la 512 ($\varepsilon = 33100$), 280 ($\varepsilon = 45000$) și 241 nm ($\varepsilon = 39600$) iar în soluție de NaOH 0,1 N la 497 ($\varepsilon = 19700$) și 290 nm ($\varepsilon = 43\,000$). Valorile pK_a ale coloranților azoici au fost determinate spectrofotometric prin metoda descrisă în [8].

Bibliografie

1. SMOLIN, E. M. și RAPAPORT, L. „s-Triazines and Derivatives". Interscience Publishers Inc. New York, 1959.
2. BACALOGLU, R., St. cerc. chim., **19**, Nr. 8, p. 819.
3. SANIELEVICI, H., FLORU, L. Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților, edit. II-a, Editura didactică și pedagogică, București, 1971.
4. VENKATARAMAN, K. The Chemistry of Synthetic Dyes. Academic Press. New York, 1972
5. * * * Colour Index. IV. edit. III, The Society of Dyers and Colourists.
6. BACALOGLU, R. și HAVLIK, I. J. prakt. Chem., sub tipar.
7. HAVLIK, J. și BACALOGLU, R. J. prakt. Chem., sub tipar.
8. HAVLIK, J. și BACALOGLU, R. Rev. Roum. Chim., sub tipar.
9. SCHWARZENBACH, G. și WITTWER, C. Helv. Chim. Acta **30**, 1947, p. 659.
10. ZOLLINGER, H. BÜCHLER, W. și C. WIIWER, Helv. Chim. Acta **36**, 1953, p. 1711
11. MCCOY, R. D. SWINEHART, D. F. J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1954 p. 4708
12. BACARELLA., A. L., GRUNWALD, E., MARSHALL, H. P. și PURLEE, E. L. J. Org. Chem **20**, 1955 p. 747
13. BIGGS, A. I. J. Chem. Soc. **1961**, p. 2572
14. BRYSON, A. J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1960, p. 4858.

Intrat în redacție: 10. XII. 1981

GEORGETA ANDREI

Catalizatori de crom/silice pentru polimerizarea etilenei

I. Influența conținutului de crom asupra activității catalizatorilor de crom/silice în reacția de polimerizare a etilenei în fază gazoasă

C.Z. 66.095.26: 678.742.2

S-a studiat influența conținutului de crom la catalizatorii de crom/silice cu 0,5—8% Cr asupra activității acestora în reacția de polimerizare a etilenei în fază gazoasă. Determinările de activitate au fost efectuate într-o instalație de laborator prevăzută cu un reactor continuu, integral. Activitatea catalizatorilor de crom/silice crește odată cu conținutul de crom pînă la 2,57%, după care activitatea catalizatorilor ce conțin 3,77—8,36% Cr rămîne aproape neschimbată. În intervalul de temperatură de 50—240°C, catalizatorul de crom/silice cu 3% Cr prezintă o activitate maximă la temperatura de 100°C. Creșterea temperaturii de activare a catalizatorilor de la 300 la 700°C influențează activitatea acestora în reacția de polimerizare a etilenei, găsindu-se temperatura optimă de 550°C.

The influence of the chrome content in chrome/silica catalysts with 0.5—8% Cr on their activity in the reaction of ethylene polymerization in gaseous phase was studied. The activity of the chrome/silica catalysts increases along with the increase of the chrome content, up to 2.57%; after that, the activity of the catalysts containing 3.77—8.36% Cr remains almost unchanged. In the 50—240°C temperature range, the chrome/silica catalyst with 3% Cr exhibits a maximum activity at 100°C. The increase of the catalysts activation temperature from 300 to 700°C influences their activity in the ethylene polymerization reaction; the optimum temperature was found to be 550°C.

Было изучено влияние содержания хрома в хром/окись кремния катализаторах в интервале 0,5—4% Cr, на их активность в реакции полимеризации газообразного этилена. Исследования проводились в лабораторной установке, снабженной интегральным реактором непрерывного действия. Активность хром/кремнезёмных катализаторов растет с ростом содержания хрома до 2,5%7, а затем остается почти неизменной в интервале 3,77—8,35% Cr В интервале температуры 50—240 °C катализатор, содержащий 3% Cr обладает максимальной активностью при 100°C. Увеличение температуры активации катализаторов от 300 до 700°C сказывается на их активность в полимеризации этилена. Найдено, что оптимальная температура активации равняется 550°C.

În literatura de specialitate s-au publicat numeroase lucrări referitoare la reacția de polimerizare a etilenei în prezența catalizatorilor de crom [1]. Studiile efectuate pentru elucidarea diferitelor aspecte ale acestei reacții prezintă atît importanță practică în obținerea de poliolefine, cît și teoretică în explicarea unor mecanisme de reacție din cataliza eterogenă.

Catalizatorii pe bază de crom folosiți de firma Phillips în procesele de fabricație a polietilenei conțin 1—3% Cr depus pe suport de silice [2, 3] și 5% Cr pe suport de silice-alumină [4].

În cercetările efectuate referitoare la influența conținutului de crom asupra activității catalizatorilor de crom/silice nu întotdeauna s-au obținut aceleași rezultate datorită condițiilor diferite folosite la prepararea și testarea acestor catalizatori [2—11].

Ing. GEORGETA ANDREI, ICECHIM, Secția de cercetare — Brazi.

Cu toate că activitatea maximă o prezintă catalizatorii cu 2—3% Cr se consideră că numai o proporție redusă din întreaga cantitate de crom depusă pe suprafața catalizatorilor este răspunzătoare pentru activitatea catalitică [5—7].

Hogan arată că activitatea maximă se obține la un catalizator cu un conținut scăzut de crom [5]. În acest caz în reacția de polimerizare se folosește o cantitate mai mare de catalizator pentru a se compensa impurificarea centrilor activi de urme de impurități și pentru a se păstra astfel viteza de polimerizare a etilenei constantă [8].

Maximul activității catalizatorilor de crom/silice în reacția de polimerizare a etilenei în prezență de solvent, se obține pentru catalizatorii care conțin 2,5—5% Cr [6]. Conținutul de crom nu influențează constanta vitezei de propagare. Odată cu creșterea conținutului de crom se mărește numărul centrilor

de propagare care duc la creşterea vitezei de polimerizare a etilenei.

În această lucrare se studiază influenţa conţinutului de crom asupra activităţii catalizatorilor de crom/silice în reacţia de polimerizare a etilenei în fază gazoasă într-un reactor continuu, integral.

Partea experimentală

Aparatura şi modul de lucru

În unele cercetări de laborator efectuate pentru determinarea activităţii catalizatorilor se folosesc instalaţii continue, de tip integral unde reacţia de polimerizare a etilenei şi propilenei are loc în fază gazoasă [12—15]. Se consideră că polimerul care acoperă catalizatorul solid nu împiedică difuziunea monomerului la suprafaţa catalitică dacă cantitatea de polimer este mai mică de 2,0—2,5 g/g catalizator [16].

Experienţele de polimerizare în cadrul prezentei lucrări, au fost efectuate într-o instalaţie de laborator de tip continuu, într-un reactor cu diametrul de 20 mm prevăzut cu o frită pentru menţinerea pulberii de catalizator (fig. 1). Temperatura de reacţie s-a măsurat în mijlocul stratului de catalizator cu ajutorul unui microtermocuplu Fe-Const.

După încărcarea reactorului cu 2 ml catalizator de crom are loc încălzirea catalizatorului la temperatura de 400°C în curent de gaz inert (azot sau argon).

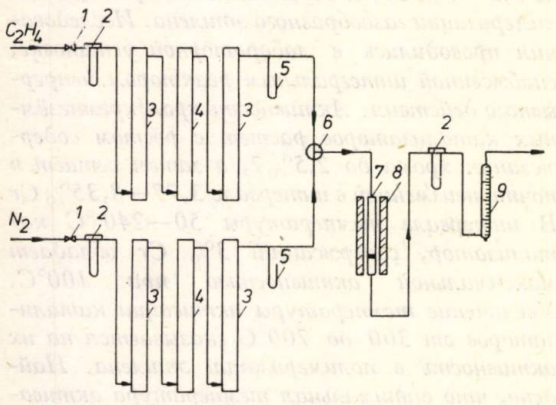


Fig. 1. Schema instalaţiei de laborator pentru polimerizarea etilenei în fază gazoasă:

1 — ventile de reglare fină; *2* — flowmetre; *3* — uscătoare cu sită moleculară; *4* — coloane de purificare cu BTS; *5* — manometre; *6* — robinet cu trei căi; *7* — reactor; *8* — cuptor; *9* — biuretă cu bulă de săpun.

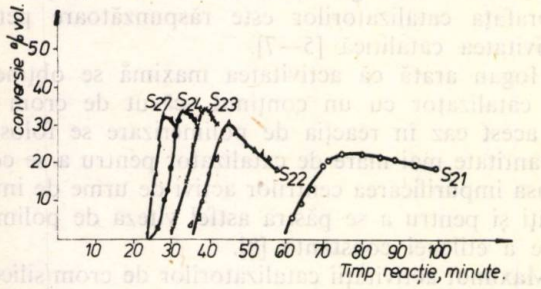


Fig. 2. Variaţia activităţii catalizatorilor de crom/silice în timpul reacţiei de polimerizare a etilenei în fază gazoasă:

○ — S_{21} (0,96% Cr); Δ — S_{22} (1,96% Cr); × — S_{23} (2,57% Cr); ● — S_{24} (3,77% Cr); ▲ — S_{27} (8,36% Cr).

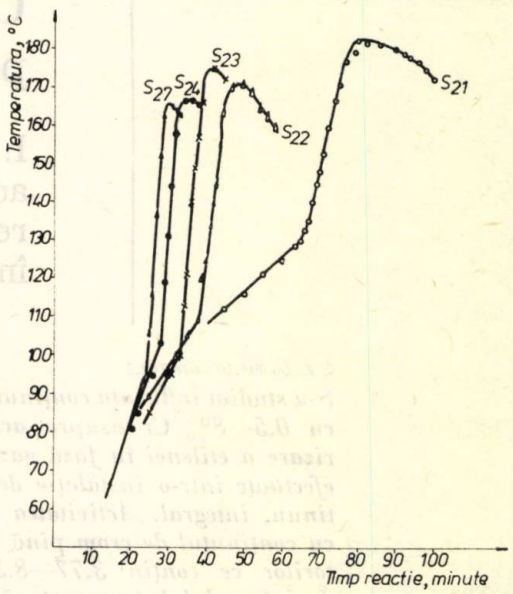


Fig. 3. Variaţia temperaturii în timpul reacţiei de polimerizare a etilenei în fază gazoasă pentru catalizatori:

○ — S_{21} (0,96% Cr); Δ — S_{22} (1,96% Cr); × — S_{23} (2,57% Cr); ● — S_{24} (3,77% Cr); ▲ — S_{27} (8,36% Cr).

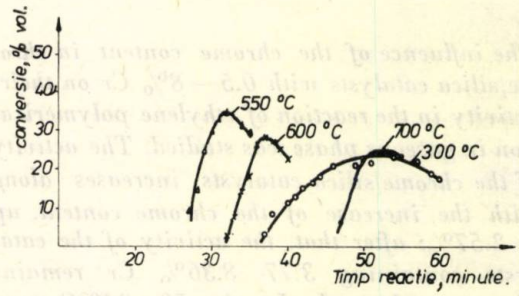


Fig. 4. Variaţia activităţii catalizatorului de crom/silice (3% Cr) în timpul reacţiei de polimerizare a etilenei cu temperatura de activare:

○ —300°C; Δ —550°C; × —600°C; ● —700°C.

Gazele se purifică de oxigen, prin trecerea peste catalizator de cupru (BTS) şi de urme de apă, prin trecere peste site moleculare. Se menţine catalizatorul la temperatura de 400°C timp de 1 oră. După răcirea catalizatorului la temperatura camerei se introduce în reactor etilenă cu un debit constant măsurat la flowmetru (4). În momentul în care se introduce în reactor etilenă se porneşte încălzirea cuptorului pentru a se urmări desfăşurarea reacţiei de polimerizare a etilenei cu temperatura de reacţie. Viteza de încălzire a cuptorului este de 140°C/h. Se măsoară debitul de etilenă la intrarea şi ieşirea din reactor cu ajutorul flowmetrelor care sînt etalonate în prealabil. Momentul începerii reacţiei de polimerizare este observat după creşterea bruscă a temperaturii de reacţie şi după consumul de etilenă măsurat după reactorul de polimerizare.

Cunoscînd debitul de etilenă la intrarea şi la ieşirea din reactorul de polimerizare este posibil să se calculeze conversia etilenei în orice moment în timpul reacţiei de polimerizare a etilenei.

Activitatea catalizatorilor de crom în timpul reacţiei de polimerizare a etilenei s-a urmărit la temperaturile

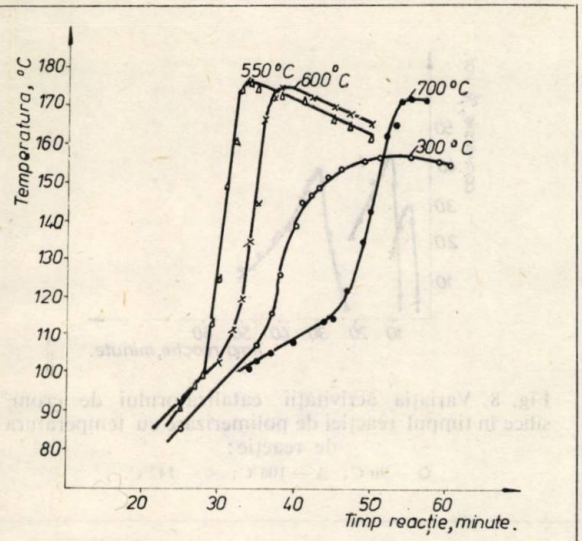


Fig. 5. Variația temperaturii de reacție a catalizatorului de crom/silice (3% Cr) în timpul reacției de polimerizare a etilenei cu temperatura de activare: o —300°C; Δ —550°C; × —600°C; ● —700°C.

de 20—140°C și viteza volumară de alimentare cu etilenă de 2 500 h^{-1}. Puritatea etilenei a fost de minim 99,5% g. Activitatea catalizatorilor de crom a fost apreciată după valoarea conversiei care s-a calculat cunoscînd debitul de etilenă la intrarea și ieșirea din reactor și după cantitatea de polimer formată în timpul reacției de polimerizare a etilenei, raportată la un gram de catalizator.

Catalizatori

În calitate de suport pentru catalizatorii de crom/silice s-a folosit o silice de tipul Syloid 244 Fuji Davison cu următoarele caracteristici:

Suprafața specifică BET, m^2/g	336
Volum de pori (0—300 Å), cm^3/g	0,80
Greutate volumară, cm^3/g	0,1
Dimensiunea de particule, μ	4.

Catalizatorii de crom/silice s-au preparat în laborator prin impregnarea suportului de silice cu o soluție de anhidridă cromică la temperatura camerei. După uscare catalizatorii au fost activați la temperatura de 550°C în atmosferă de aer uscat. S-au preparat

Tabelul 1

VARIAȚIA Cr^{6+} CU CONȚINUTUL TOTAL DE CROM LA CATALIZATORII DE CROM/SILICE

Condiții de activare		Catalizatorii după faza de activare	
Temperatura, °C	Timp, h	Cr total, % g	Cr^{6+}, (% din Cr tot)
550	4	0,52	100
550	4	0,80	100
550	4	1,96	100
550	4	2,57	100
550	4	3,13	88,49
550	4	3,77	67,64
550	4	4,82	55,18
550	4	8,36	36,96
300	4	3,13	100
600	4	3,13	66,15
700	4	3,13	36,30

Tabelul 2

ACTIVITATEA CATALIZATORILOR DE CROM/SILICE CU CONȚINUT VARIABIL DE CROM

Denumire catalizator	Conținut total de crom, % g	Activitate- catalizatori, g/g cat.h.
S_{20}	0,52	1,12
S_{21}	0,80	1,46
S_{22}	1,96	1,99
S_{23}	2,57	2,45
S_{24}	3,77	2,49
S_{27}	8,36	2,41

catalizatori de crom/silice la care conținutul de crom a variat de la 0,5 la 8% Cr.

Catalizatorul de crom/silice cu un conținut de 3% Cr s-a activat în intervalul de temperatură de 300—700°C.

Pentru analiza cromului la catalizatorii activați s-a folosit metoda fotocolorimetrică [17]. Cr^6 s-a analizat prin extracție la cald cu soluție de H_2SO_4 (1 : 50) [17, 18] și Cr total prin dezagregare cu amestec de fondanți [19].

Rezultate experimentale

Se cunoaște că pentru a se obține catalizatori de crom cu activitate ridicată trebuie să se găsească condițiile optime de preparare astfel încît în procesul de activare să aibă loc stabilizarea cromului sub formă de Cr^{6+} [5, 20, 21].

Datele experimentale privind variația conținutului de Cr^{6+} la catalizatorii cu 0,52—8,36% Cr sînt prezentate în tabelul 1. Catalizatorii au fost activați la temperatura de 550°C, timp de 4 ore.

La catalizatorii de crom/silice care conțin 0,52—2,57% Cr întregul conținut de crom se stabilizează sub formă de Cr^{6+}. Creșterea conținutului de crom duce la micșorarea Cr^{6+}. Astfel, la catalizatorul cu un conținut de 3,13% Cr, Cr^{6+} reprezintă 88,49% din întregul conținut de crom. Creșterea conținutului de crom total la 8,36% duce la micșorarea Cr^{6+} la 36,96%.

La catalizatorul cu același conținut de crom total, stabilizarea cromului ca Cr^{6+} este determinată și de temperatura de activare a catalizatorului. Astfel la catalizatorul cu 3,13% Cr creșterea temperaturii de activare de la 300 la 700°C influențează conținutul de Cr^{6+} (tabelul 1).

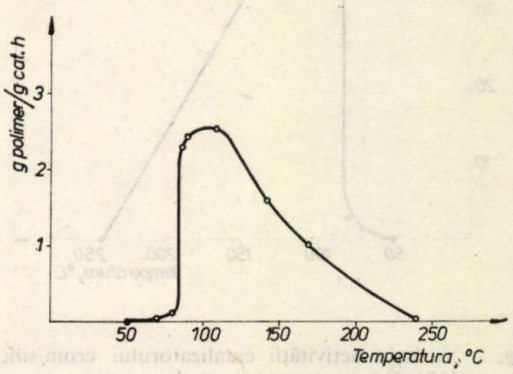


Fig. 6. Variația activității catalizatorului crom/silice (3% Cr) cu temperatura de reacție.

Datele experimentale privind variaţia activităţii cu conţinutul de crom la catalizatorii de crom/silice sînt prezentate în figura 2 şi tabelul 2.

Creşterea conţinutului de crom de la 0,96 la 2,57% Cr duce la creşterea activităţii catalizatorilor de crom/silice folosiţi în reacţia de polimerizare a etilenei.

La catalizatorii care conţin peste 2,57% Cr nu se observă o schimbare apreciabilă a activităţii odată cu creşterea conţinutului de crom.

Efectul termic al reacţiei de polimerizare a etilenei este diferit la catalizatorii cu conţinut variabil de crom. Catalizatorii care conţin peste 2% Cr prezintă efectul termic cel mai mare.

Conţinutul de crom influenţează şi temperatura la care începe reacţia de polimerizare. Astfel, în prezenţa catalizatorului care conţine sub 1% Cr reacţia de polimerizare începe la 130°C în timp ce în prezenţa catalizatorilor cu peste 1% Cr temperatura la care începe reacţia de polimerizare este de 90—110°C.

La catalizatorii de crom/silice pe lîngă conţinutul de crom, o mare influenţă o prezintă temperatura la care are loc activarea acestor catalizatori, deoarece în această fază are loc formarea centrilor catalitici activi. Astfel, creşterea temperaturii de activare de la 300 la 700°C la catalizatorul de crom/silice cu 3% Cr a dus la obţinerea de date de activitate diferite (fig. 4, 5 şi tabelul 3).

Catalizatorul activat la temperatura de 300°C prezintă o activitate scăzută în reacţia de polimerizare. Creşterea temperaturii de activare la 550°C duce la mărirea activităţii catalizatorilor, după care creşterea temperaturii la 700°C influenţează negativ activitatea acestor catalizatori.

Maximul activităţii acestui catalizator se obţine atunci cînd este activat la temperatura de 550°C. Rezultatele obţinute sînt în acord cu datele de literatură unde se indică să se folosească temperatura de activare de 550°C [16, 22—24].

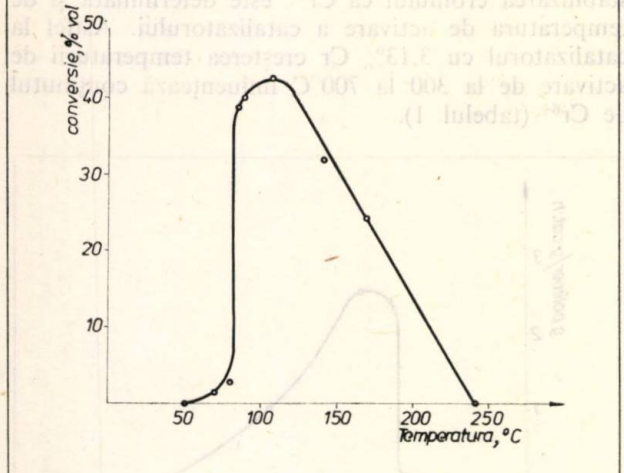


Fig. 7. Variaţia activităţii catalizatorului crom/silice (3% Cr) cu temperatura de reacţie.

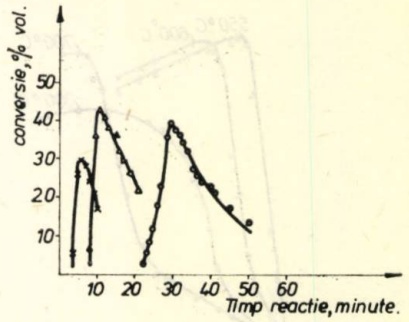


Fig. 8. Variaţia activităţii catalizatorului de crom/silice în timpul reacţiei de polimerizare cu temperatura de reacţie:
o — 90°C; Δ — 108°C; × — 142°C.

Pentru a se stabili influenţa temperaturii de reacţie asupra activităţii catalizatorilor de crom s-a urmărit variaţia conversiei etilenei în funcţie de temperatura la care se desfăşoară reacţia de polimerizare a etilenei.

În acest mod s-a determinat activitatea unui catalizator de crom/silice care conţine 3% Cr la temperaturile de 50—240°C, menţinînd constante presiunea etilenei de 20 mmHg şi timpul de reacţie de o oră. În figurile 6 şi 7 se prezintă variaţia activităţii catalizatorului de crom pentru tot intervalul de temperaturi studiat.

În condiţiile de lucru stabilite, la temperatura de 50°C nu are loc reacţia de polimerizare a etilenei, după care are loc o uşoară creştere a activităţii catalizatorului pînă la temperatura de 75°C. Creşterea temperaturii peste 80°C duce la mărirea bruscă a activităţii catalizatorului studiat, obţinîndu-se un maxim la temperatura de 100°C. În acelaşi timp are loc şi micşorarea perioadei de reacţie, aşa după cum se observă din figura 8.

Dacă la temperatura de 87°C sînt necesare 22 min. pentru a iniţia reacţia de polimerizare, la temperatura de 142°C iniţierea reacţiei are loc numai după 2 min.

În literatura de specialitate referitoare la influenţa temperaturii de reacţie se indică, că activitatea maximă se obţine la temperaturi diferite, în funcţie de tehnica de lucru folosită la determinarea activităţii, condiţiile diferite folosite la prepararea catalizatorilor, purificarea reactanţilor etc. [25].

Tabelul 3

INFLUENŢA TEMPERATURII DE ACTIVARE ASUPRA ACTIVITĂŢII CATALIZATORULUI DE CROM/SILICE CU 3% Cr.

Temperatura de activare, °C	Activitate catalizator	
	conversie maximă, %vol.	g polimer/g cat. h
300	22,95	1,366
550	34,67	2,168
600	28,59	1,864
700	24,71	1,344

Astfel, prin folosirea unor metode de lucru diferite s-au obţinut activităţi maxime de polimerizare la temperaturi diferite: 20°C [15], 70—80°C [26], şi de 100°C [6].

În concluzie se poate aprecia că prin metoda prezentată se pot selecta catalizatori de crom pe suport utilizaţi în reacţia de polimerizare a etilenei la presiune scăzută.

Bibliografie

1. ANDREI, G., ONEA, S., ANDREI, C., MUSCA, G., Rev. Chim. **32**, nr. 1, 1981, p. 31.
2. CLARK, A., HOGAN, J. P., I.E.C., **48**, nr. 7, 1956, p. 1152.
3. ALBRIGHT, LYLE, F., Chem. Eng., 1967, p. 169.
4. RENFREW, A., MORGAN, P., Polyethylene, **2**, nd. ed. Interscience, New York, 1960.
5. HOGAN, J. P., J. Polym. Sci., Part. A—1, **8**, 1970, p. 2637.
6. ERMAKOV, Iu. I., J. Polym. Sci., Part. A—1, **9**, 1971, p. 771.
7. KAZANSKI, V. B., TURKEVICH, J., J. Calatysis, **8**, 1967, p. 231.
8. WITT, D. R., Reactivity and Mechanism with chromium oxide polymerization Catalysts, 1974.
9. MIESSEROV, K. G., J. Polym. Sci., Part. A—1, **4**, 1966, p. 3047.
10. SPITZ, R., REVILLON şi GUYOT, A., J. Catalysis, **35**, 1974, p. 335.
11. SPITZ, R., J. Catalysis, 35, 1974, p. 345.
12. HOLM, V.C.F., CLARK, A., I.E.C.P.R.D., **2**, 1963, p. 38.
13. HOLM, V.C.F., BAILEY, G. C., CLARK, A., I.E.C., **49**, 1957, p. 250.
14. TOPCIEV, A. V., KRENŢELI, B. A., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Otd. Him. Nauk, **2**, 1959, p. 365.
15. MATSUDA, T., ONO, Y., J. Polym. Sci., Part. A—1, **4**, 1966, p. 730.
16. AYSCOGH, P. B., EDEN, C., STEINER, H., J. Catalysis, **4**, 1965, p. 278.
17. KLIMOVA, V. A., SHERMAN, F. B., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Ser. Him., **11**, 1969, p. 2035.
18. MIESSEROV, K. G., J. Catalysis, **22**, 1971, p. 340.
19. MATSUMOTO, A., TANAKA, H., GOTO, N., Bul.. Chem. Soc. Japan, **38**, 1965, p. 45.
20. SPITZ, R., VUILLAUME, G., J. Macromol. Sci. Chem., A6, **1**, 1972, p. 153.
21. GUYOT, A., CHARCOSSET H., J. Macromol. Sci. Chem., A2, 1968, p. 153.
22. CHARCOSSET, H., REVILLON, A., GUYOT, A., J. Catalysis, **8**, 1967, p. 326.
23. HOGAN, J. P., BANKS, R. L., Brevet Belgia **5**, 30 617, 1955.
24. VUILLAUME, G., SPITZ, R., J. Catalysis, **21**, 1971, p. 159.
25. VUILLAUME, G., REVILLON, A., SPITZ, R. şi GUYOT, A., — J. Macromol. Sci., — Chem., A—5 (3), 1971, p. 559.
26. ZAHAROV, V. A., ERMAKOV, Iu. I., Kinetika i Kataliz, **9**, 1968, p. 605.

Intrat în redacţie: 25. VIII. 1981

recenzie

V. D. SOLODOVNIK: **Microcapsularea** (Mikrokapsulirovanie), Himiia, Moscova, 1980, 216 pag., 39 fig., 31 tabele, 935 referinţe bibliografice.

Primele lucrări ce pot fi considerate ca avînd legătură cu microcapsularea datează din deceniul al cincilea, iar termenul însuşi a fost propus la începutul deceniului al şaptelea şi, de aceea, noua ramură a tehnologiei chimice care face obiectul prezentei monografii poate fi considerată că nu are o vechime mai mare de 20 de ani. Acest interval, însă, s-a dovedit întru totul suficient pentru asigurarea unei poziţii sigure în sfera producţiei şi a utilizării, sferă aflată în continuă expansiune. Trăsătura caracteristică a acestei noi direcţii tehnologice constă în obţinerea produselor sub forma de microgranule, cu noi proprietăţi faţă de materialul de plecare, prin învelirea într-un strat din material polimer. Pentru acest considerent, microcapsularea ar trebui să se înrudească cu alte procedee de prelucrare a polimerilor, dar, în realitate, o astfel de apropiere există în prea mică măsură sau deloc.

Literatura de specialitate este relativ bogată dar, concomitent, marcată de anumite trăsături: ponderea cea mai mare revine patentelor, pe cînd articolele ştiinţifice sînt în număr relativ redus şi abordează, de cele mai multe ori, aplicarea produselor microcapsulate. După cîte este cunoscut, cartea de faţă reprezintă o premieră pe plan mondial în încercarea de a trata ştiinţific, în cadru monografic, aspectele de bază ale microcapsulării. În primul capitol, cel mai mic din cuprinsul cărţii, se prezintă principalele probleme ale microcapsulării şi caracterizarea principală a microcapsulelor. În continuare, se prezintă metodele de microcapsulare, dar numai în mod foarte succint, pentru că acestea vor fi tratate detaliat în capitolul al III-lea. Bazele fizico-chimice ale microcapsulării constituie subiectul celui de-al II-lea capitol, destinat să prezinte bazele ştiinţifice pe care se dezvoltă aplicarea tehnologică. În acest context se discută despre materialele utilizate pentru realizarea microcapsulării: solvenţi, precipitanţi şi, bineînţeles, polimeri. Apoi autorul examinează transformările de faze la echilibru în soluţiile de polimeri, precum şi fenomenul de coacervare, acesta din urmă întîlnit mai ales la capsularea lichidelor nepolare sau a solidelor cu energie superficială mică. În acelaşi context se discută fenomenele de umectare şi adsorbţie la interfaţă, iar în finalul capitolului se examinează influenţa a o serie de factori asupra umectării şi proprietăţilor sistemelor disperse, cea mai mare atenţie acordîndu-se substanţelor tensioactive.

În capitolul al III-lea, care ocupă aproape jumătate din volumul monografiei, sînt prezentate metodele de microcapsulare în liniile lor, care pot avea un anumit caracter generalizat. La început sînt discutate metodele fizico-chimice, cu variantele lor în mediu apos şi în mediul unui solvent organic. Apoi, se prezintă metodele bazate pe reacţii chimice: reticularea polimerului folosit în învelişul microcapsulei sau chiar obţinerea acestuia fie prin polimerizare, fie prin policondensare. Microcapsularea substanţelor dispersate sub formă de aerosoli este discutată într-un capitol separat, datorită particularităţilor sale, care o îndepărtează de toate celelalte metode: mediul de dispersie gazos şi dimensiunile foarte mici ale particulelor substanţelor utilizate (atît substanţa supusă capsulării, substanţa utilizată pentru realizarea învelişului, cît şi mocrocapsulele rezultate din proces), mai mici decît în oricare alt procedeu. Metodele fizice de microcapsulare sînt grupate în subcapitolul final, în care se prezintă pulverizarea în strat fluidizat, extruderea, condensarea vaporilor. Cu toate că materialul faptic acumulat pînă în prezent poate fi considerat ca bogat, însuşi autorul atrage atenţia că experimentatorul sau tehnologul trebuie să abordeze orice problemă concretă de microcapsulare în mod atent, individualizat, deoarece chiar substanţe foarte asemănătoare pot prezenta o comportare deosebită, iar, pe de altă parte, aceeaşi substanţă destinată unor utilizări deosebite reclamă un mod diferit de microcapsulare.

Domeniile de aplicare a produselor microcapsulate, prezentate în ultimul capitol, ar fi putut ele singure să ocupe un spaţiu cît al întregii monografii, dacă se ţine seama că în această direcţie se dispune de numeroase date din literatura ştiinţifică şi aplicativ-publicitară cea mai bogată. Se pare, însă, că autorul a considerat justificat, să acorde acestora un spaţiu limitat, doar pentru jalonarea direcţiilor principale de aplicare, fiecare cu specificul ei, şi anume: chimicalele diverse (reactivi, vopsele, lacuri, adezivi, materiale de ermetizare, diferite compoziţii pe bază de polimeri), materialele pentru poligrafie şi fotografie, carburanţi lichizi şi solizi, comburanţi, produse cu destinaţie medicală (preparate farmaceutice, fermenţi, substanţe pentru purificarea sîngelui, cristale lichide utilizate pentru diagnostic), produse destinate agriculturii (îngrăşăminte, pesticide, rodenticide, medicamente de uz veterinar). Alte numeroase aplicaţii posibile sînt numai amintite.

Aspectele complexe ale microcapsulării, pe de o parte, iar pe de altă parte, domeniile extrem de variate de aplicare fac extrem de dificilă acumularea datelor şi sistematizarea lor într-o monografie de asemenea proporţii. Cu atît mai mult, însă, trebuie subliniată valoarea cărţii care oferă cititorului interesat în obţinerea sau utilizarea produselor microcapsulate o informare ştiinţifică bine organizată şi ilustrată cu numeroase exemple concrete.

G. IVAN

NICULAE I. IONESCU
DOMNINA POPESCU

Reacţii catalitice eterogene pe ftalocianine

C.Z. 541.6: 541.123.2: 542.971.3

Sînt prezentate principalele reacţii eterogene solid-gaz catalizate de ftalocianinele metalice, monomere sau polimere. Activitatea catalitică se poate corela cu structura lor geometrică şi cu natura ionului metalic central, puternic influenţat de ligandul porfirinic. Cuplarea strînsă a orbitalilor sistemului pseudoaromatic cu cei ai ionului central, prin cedare şi retrocedare de electroni, arată că întreaga moleculă a ftalocianinelor poate realiza activarea reactanţilor, pentru reacţia catalitică.

The most important heterogenous gas-solid reactions, catalysed by monomeric or polymeric metal phthylocyanines (MePc) are discussed. The catalytic activity of MePc can be correlated with their crystalline structure and with the nature of central metal, strongly influenced by the porphyrinic ligand. At the same time, the orbitals of the pseudoaromatic system interact with the metallic orbitals (bonding — back bonding coordination). Due to this fact, the activation of reactants can be assigned to the phtaylocyanine, considered as a whole.

Представлены наиболее важные гетерогенные реакции твердое телогаз, катализируемые металическими, мономерными или полимерными фталоцианинами. Каталитическая активность может коррелироваться с их геометрической структурой и с природой центрального металлического иона, подвергнутого сильному влиянию порфиринного лиганда. Тесное спаривание орбиталей псевдоароматической системы с орбиталями центрального иона, отдачей и переотдачей электронов, поı азывает, что вся молекула фталоцианина может реализовать активацию реагентов для протекания каталитической реакции.

Ftalocianinele (Pc), aceşti analogi structurali ai clorofilei şi hemoglobinei, au o stabilitate chimică remarcabilă, ceea ce a determinat utilizarea lor ca substanţe-model într-o serie întreagă de cercetări, inclusiv cele de cataliză eterogenă.

Folosirea acestor compuşi în reacţii catalitice prezintă următoarele avantaje [1, 2]:

1) formează complecşi cu majoritatea ionilor metalici care sînt importanţi în cataliză;

2) aceşti complecşi sînt termostabili;

3) datorită naturii puternic conjugate a ligandului, toţi complecşii au o structură planară pătratică, cu doi centri octaedrici liberi pentru liganzi adiţionali;

4) existenţa grupărilor fenil permite introducerea de substituenţi chimici la periferia sistemului de electroni π, prin care electronii pot fi cedaţi sau atraşi de către sistem. În acest fel pot fi modificate energiile de legătură dintre substrat şi centrii activi;

5) asemănare din punct de vedere catalitic a centrilor activi.

În cele ce urmează se vor examina cele mai importante reacţii catalizate de ftalocianine.

Acestea reprezintă un solid molecular organic tipic, cu o structură monoclinică aparţinînd grupului spaţial P_2—1/a, în fiecare celulă existînd cîte două

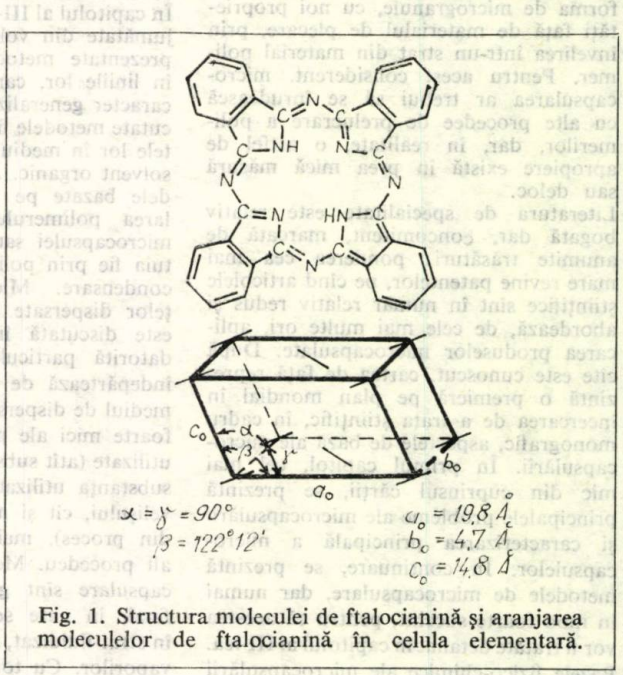


Fig. 1. Structura moleculei de ftalocianină şi aranjarea moleculelor de ftalocianină în celula elementară.

Dr. chim. NICULAE I. IONESCU şi chim. DOMNINA POPESCU, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de chimie fizică.

molecule [3] (fig. 1). Distanța cea mai apropiată dintre centrele moleculelor paralele este de 4,72 Å de-a lungul axei *b* a cristalului, în timp ce cea mai apropiată distanță dintre atomi în moleculele învecinate paralele este de 3,3 Å.

Ionii metalici centrali au înconjurări identice, fiind separați unul de celălalt prin ligandul extins de ftalocianină, avînd o arie de aproape 124 Å [2].

Proprietățile acestor substanțe pot fi modificate prin dopare [4].

1. Activări de hidrogen molecular

În această categorie se includ reacțiile [5]:

$$p\text{-}H_2 \xrightarrow{150-360^\circ} o\text{-}H_2$$

$$\left.\begin{aligned} E_a(H_2Pc) &= 5{,}7 \text{ kcal/mol} \\ E_a(CuPc) &= 5{,}0 \text{ kcal/mol} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} H_2 + D_2 &\xrightarrow{<100^\circ} 2\,HD \\ E_a(CuPc) &= 10{,}0 \text{ kcal/mol} \\ H_2 + D_2 &\xrightarrow{250^\circ} 2\,HD \\ E_a(CuPc) &= 23{,}0 \text{ kcal/mol} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$$D_2 + H_2O \underset{}{\overset{200-390^\circ}{\rightleftharpoons}} D_2O + H_2$$

$$E_a(H_2Pc) = 6{,}0 \text{ kcal/mol} \quad (3)$$

$$H_2 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{250-370^\circ} H_2O$$

$$E_a(H_2Pc) = 17{,}6 \text{ kcal/mol} \quad (4)$$

Legătura H—H poate fi ruptă heterolitic conform reacției:

$$H_2 \rightarrow H^+ + H^- \quad (5)$$

sau homolitic:

$$H_2 \rightarrow 2H^\bullet \quad (6)$$

Din compararea activităților catalitice pentru conversia o/p—H_2 și a schimbului H/D pe Cu—Pc monomer și polimer, s-a găsit că energia de activare pentru schimbul H/D a fost identică în aceste cazuri [6], dar diferită pentru schimbul *o*/*p*-H_2. Polimerii au avut tendința de a adsorbi hidrogen în cantități suficiente pentru a avea aproape 1 atom de hidrogen la fiecare atom de cupru existent, ceea ce a arătat că hidrogenul poate difuza ușor prin întregul polimer. Acest lucru arată că efectele catalitice pe care le prezintă solidele organice nu pot fi considerate întotdeauna numai ca fenomene de suprafață.

2. Reacții de descompunere

2.1. *Descompunerea acidului formic*

Reacția de descompunere a acidului formic constituie o reacție-test devenită clasică în cataliza eterogenă. În acest context, a fost studiată și activitatea catalitică a ftalocianinelor monomere sau polimere.

Reacția decurge, în special, cu formare de CO_2 și H_2 [7, 8]. La presiuni mai ridicate, activitățile specifice ale diferitelor ftalocianine (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) sînt foarte asemănătoare [9]. Chiar și la temperatura camerei se produce adsorbția ionilor $HCOO^-$ și H^+ pe doi centri diferiți, și anume: ionul de formiat se leagă de ionul metalic central, în timp ce protonul se leagă de unul din atomii de azot învecinați ai substratului organic. Formarea unor complecși pe suprafața diferitelor ftalocianine de Fe, Co, Mg, Mn și Al a fost dovedită prin măsurători spectroscopice [10], iar complexul ZnPc. HCOOH a putut fi chiar izolat preparativ [9].

În cazul complecșilor stabili de Mn sau de Zn, abstragerea de hidrogen din ionul formiat pare să fie reacția determinantă de viteză a descompunerii. În cazul celorlalte metode, treapta determinantă de viteză pare să fie alta, și anume: fie formarea ionului formiat, fie chiar adsorbția moleculei de acid formic.

În cazul formării ionului formiat, protonul se va atașa de un centru cu densitate de electroni crescută, care, în cazul de față, va fi un atom de azot din sistemul pseudoaromatic [11], în timp ce ionul formiat se va atașa de un centru cu densitate de electroni scăzută. Datorită electronilor π din sistemul conjugat, care se distribuie pe întreaga moleculă, se poate vorbi de o densitate de electroni medie. Sistemul se manifestă ca un tot unitar, fără a prezenta poziții preferențiale [7].

După cum s-a arătat [7], ftalocianinele se comportă, ca și alte sisteme aromatice, ca acceptori puternici de electroni. În acest fel, ionul formiat poate ceda electroni ftalocianinei, devenind astfel instabil și descompunîndu-se.

Energiile de activare ale reacției catalizată de modificația α metastabilă a ftalocianinelor de Cu și Ni, în prezența cărora se obțin $H_2 + CO_2$, sînt cu mai multe kcal/mol mai mici decît în cazul modificației β stabile, în prezența căreia se mai formează și H_2O și CO. Aceste date, care variază în același sens și în cazul energiei de activare a conductibilității electrice [12, 13], arată importanța structurii cristaline a ftalocianinei asupra activității ei catalitice.

Această influență a structurii asupra activității catalitice ar putea fi explicată cu ajutorul teoriei suprasaturării a lui R o g h i n s k y [14], după care activitatea catalitică este în mare măsură mijlocită de formațiuni superficiale instabile, caracterizate prin valori ale energiei libere diferite de valorile de echilibru. Energia liberă de exces a suprafeței este variația energiei libere care însoțește trecerea de la o stare instabilă la una stabilă din punct de vedere termodinamic. Suprasaturarea structurală care este legată de rețeaua cristalină ar putea explica astfel de ce forma α prezintă o energie mai mică de activare a reacției, decît forma β.

Poliftalocianinele de Ni și Cu sînt mai active catalitic decît monomerii corespunzători, lucru care a putut fi corelat cu energia termică de activare a conducției. Pe acești polimeri se produce, însă, și o adsorbție de hidrogen.

În urma reacției s-a observat o hidrogenare a catalizatorului în cazul ftalocianinei de Mg [15]. Structura chinonică a ftalocianinei ar extrage astfel hidrogenul din acidul formic.

2.2. *Descompunerea hidrazinei*

Descompunerea hidrazinei se produce, de regulă, prin combinaţia de reacţii:

$$3\ N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + H_2 \quad (7)$$

$$N_2H_4 \rightarrow 2H_2 + N_2 \quad (8)$$

Intermediarul posibil în astfel de reacţii pare să fie diimina N_2H_2 [16].

În cazul ftalocianinelor, s-a arătat [17] că straturi depuse pe metale de aceeaşi natură ca şi ionul central catalizează descompunerea hidrazinei.

Ulterior, s-a arătat că β-ftalocianina de cupru descompune vaporii de hidrazină [18], în intervalul 150—350°C, în proporţie de 95%, conform reacţiei (7), şi 5%, conform reacţiei (8). Datorită mărimii relativ mici a moleculelor de hidrazină, ca şi geometriei moleculelor de ftalocianină, primele pot migra în interiorul reţelei de ftalocianină, fiind descompuse astfel nu numai de către suprafaţa catalizatorului de Cu—Pc [18] ci şi de moleculele din volumul acestuia.

În timpul interacţiunii cu polichelaţii metalici, hidrazina acţionează ca donor de electroni [19]. Activitatea catalitică în această reacţie poate fi corelată cu stabilitatea aducţilor pe care MePc (în care Me reprezintă un metal din prima perioadă de tranziţie) îi formează cu donorii de electroni, ca aminele. Dintre aducţii cunoscuţi, cei formaţi cu NiPc şi CuPc au cea mai mică stabilitate [8,20—24]. Pentru ZnPc şi FePc au putut fi stabilite [25] două tipuri de legătură între donorii de electroni şi MePc:

a) o legătură slabă între amină şi MePc, amina fiind situată între planele moleculelor de MePc;

b) o legătură donoare puternică, formată în urma interacţiunii unei perechi de electroni neparticipanţi ai aminei cu un orbital adecvat al metalului central.

Din motive electrostatice, orbitalul $a_{1g}(d_z2)$ al metalului central reprezintă o piedică pentru apropierea de metalul central a unui ligand din direcţia axei z. În MnPc, FePc şi CoPc, orbitalul $a_{1g}(d_z2)$ este ocupat numai de un electron. Tranziţiile electronului în orbitalii $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ generează un orbital a_{1g} gol, capabil de a accepta perechea neparticipantă de electroni a donorului. Orbitalul $a_{1g}(d_z2)$ al CuPc şi NiPc este ocupat cu doi electroni, din care cauză aceşti compuşi nu formează aducţi.

În ZnPc, orbitalul a_{1g}, deşi ocupat de doi electroni, este contractat puternic de sarcina nucleară efectivă a Zn, care este mare; aceasta face ca forţa de repulsie a unui ligand care se apropie să fie puternic scăzută. De asemenea, ionul de zinc este împins în afara planului molecular al moleculei de ZnPc, avînd astfel un număr de coordinare 5 într-o configuraţie piramidal pătratică [21, 24]. Deci, capacitatea MePc de a forma aducţi cu donorii de electroni depinde de ocuparea sau neocuparea unor orbitali moleculari distincţi ai ionului central.

În felul acesta, descompunerea catalitică a hidrazinei va depinde de atomul metalic central. Din considerentele expuse ar urma ca MnPc, FePc, CoPc şi ZnPc să fie mai active decît NiPc şi CuPc. Rezultatele experimentale arată că activitatea catalitică în intervalul 320—550 K descreşte în ordinea:

$$ZnPc \simeq FePc > CoPc \geqslant MnPc > CuPc \simeq NiPc \geqslant H_2Pc \quad (9)$$

ultimul compus fiind practic inactiv. Activitatea catalitică mare este însoţită de energii de activare mari, iar activităţi catalitice reduse, de energii de activare mici. Acele ftalocianine care formează aducţi stabili cu aminele (ZnPc, FePc, CoPc şi MnPc) sînt catalitic active, cu toate că au energia de activare mare. Acele ftalocianine care nu formează aducţi (NiPc, CuPc şi H_2Pc) au activitate catalitică redusă şi energie de activare mică [26]. Pare, de asemenea, probabil ca slaba activitate catalitică a CuPc şi NiPc să fie independentă de prezenţa ionului central.

Prezenţa apei produce o scădere a energiilor de activare (cu excepţia CuPc) [25]. Apa, avînd o pereche de electroni neparticipanţi, poate concura cu N_2H_4 pentru un loc de sorbţie pe MePc. De altfel, aducţii de forma $ZnPc—H_2O$ şi $MgPc—H_2O$ [27] se şi cunosc. Experienţele făcute cu FePc, CoPc, CuPc şi H_2Pc nu au arătat vreo specificitate în funcţie de natura ionului central, apa legîndu-se de molecula de Pc prin intermediul atomilor de azot [25].

Din aceste experienţe, s-a tras concluzia că activitatea comparabilă scăzută a NiPc, CuPc şi H_2Pc se datoreşte descompunerii N_2H_4 pe atomii de azot ai ftalocianinei. În cazul CuPc, această interacţiune poate fi inhibată de către apă.

3. Reacţii de oxidare

Din această clasă de reacţii, care şi-au găsit şi o aplicare practică în pilele de combustie [28] sau la îndepărtarea mercaptanilor din petrol, prin oxidarea lor selectivă în disulfuri [29], nu vor fi discutate decît rezultatele obţinute în cazul sistemelor eterogene gaz—solid.

În toate aceste reacţii, în care oxigenul joacă un rol principal, activarea acestuia se poate face prin legarea sau complexarea lui cu catalizatorul fie sub forma:

$$a)\ Cat + O_2 \rightarrow Cat^+ \cdots O_2^- \quad (10)$$

în care caz legătura formată este slabă şi catalizatorul are funcţia de a transporta oxigenul. Cazul cel mai cunoscut îl reprezintă complexul oxihemoglobinic din sînge:

$$b)\ Cat + O_2 \ldots . Ca_2^- + O_2 \quad (11)$$

în care caz are loc un transfer de electron de la catalizator la oxigen, fapt întîlnit în multe cazuri.

Într-o serie de lucrări referitoare la oxidarea 2-propanolului pentru a forma acetonă [2,30], la oxidarea 2-propantiolului pentru a forma diizopropilsulfură [31—33], sau la oxidarea H_2S la SO_2 [31, 33], s-a arătat că treapta determinantă de viteză în oxidările catalitice o constituie adsorbţia şi activarea O_2 pe ionul metalic central [25], lucru întîlnit şi în cazul altor reacţii solid—gaz sau solid—lichid [34—42].

Trebuie însă, menţionat faptul că şi H_2Pc poate adsorbi oxigen [43] la fel ca şi CuPc [44], după ecuaţia Bangham-Burt.

Deducerea ei se face cu ajutorul ipotezei neomogenităţii suprafeţei, Aceasta sugerează că, de fapt, moleculele de ftalocianină reprezintă fiecare un domeniu de adsorbţie neomogen, cu centri de adsorbţie diferiţi. Astfel de centri ar putea fi ionul metalic central şi atomii de azot ai inelelor pseudoaromatice.

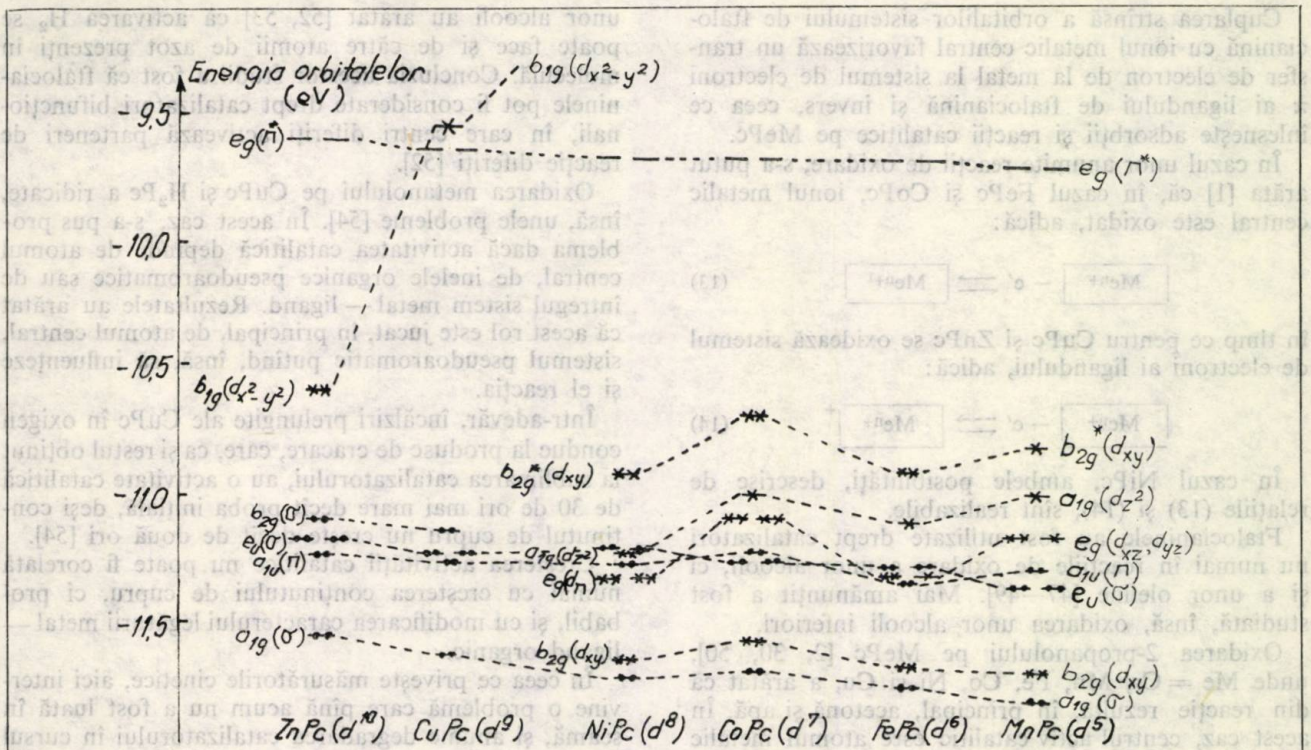


Fig. 2. Diagrama de energie a orbitalelor moleculare (OM) ai unor ftalocianine metalice [45]:
× – electroni în OM cu caracter metalic;
● – electroni în OM ai ligandului; Orbitalele echivalente ale diferitelor MePc sînt unite prin linii punctate.

Totodată, trebuie semnalat faptul că O_2, alături de alte molecule gazoase mici, ca N_2, H_2 sau CO, este capabil să pătrundă în interiorul reţelei de MePc, datorită geometriei cristalelor. Acest fapt este pus în evidenţă prin creşterea timpului de reţinere pe coloane cromatografice umplute cu MePc, la creşterea temperaturii.

Adsorbţia O_2 pe MePc poate fi înţeleasă cu ajutorul diagramei de orbitale moleculare (OM) întocmită pentru ftalocianinele cu metale de tranziţie din prima perioadă (fig. 2) [45].

OM cu caracter predominant metalic pentru aceste MePc diferă între ele prin ocuparea cu electroni. Energia orbitalelor de legătură metalică descreşte în ordinea:

$$b_{1g}(d_{x^2-y^2}) > a_{1g}(d_z2) > e_g(d_{xz},d_{yz}) > b_{2g}(d_{xy}) \quad (12)$$

Pornind de la NiPc către MnPc, la NiPc un electron este scos din orbitalul a_{1g} (d_z2), apoi din e_g (d_π) şi, în fine, din b_{2g}*. OM de antilegătură de cea mai joasă energie, orbitalul e_g (π*), are un caracter metalic redus; în raport de simetrie el este echivalent cu orbitalul de legătură e_g localizat lîngă metal. Energia celui mai ridicat OM ocupat al ligandului este egală cu energia orbitalelor metalului.

Adsorbţia O_2 pe metal-ftalocianină se poate face pe o poziţie de muchie („edge-on adsorption"). O astfel de legătură este posibilă cu MePc prin interacţiunea unui orbital de legătură π al O_2 cu unul din orbitalii d_z2 sau d_{xz} ai ionului metalic central, întovărăşită de o retrocedare de la orbitalul d_{yz} către orbitalul de antilegătură π* al O_2. Cînd este utilizat orbitalul d_z2 pentru legături, molecula de O_2 este situată deasupra ionului metalic central; cînd se utilizează orbitalii $e_g(d_{xz}, d_{yz})$, legătura este înclinată faţă de planul moleculei de MePc (configuraţie înclinată pe muchie).

După cum s-a arătat [35], sistemul OM al O_2 în cîmpul liganzilor este asemănător cu sistemul OM al C_2H_4. Reacţia de cicloadiţie a olefinelor, catalizate de un compus planar al metalelor de tranziţie, se face prin formarea unui complex cu structură de piramidă trigonală, datorită configuraţiei de înclinare pe muchie a olefinei faţă de metal [25]. Prin similitudine, se consideră că şi adsorbţia pe MePc se face pe o poziţie de muchie înclinată cu orbitalul e_g al metalului din MePc. Această adsorbţie duce la activarea oxigenului şi la activitatea catalitică a MePc. La suprafaţa MePc, poziţia geometrică a e_g este cea mai favorabilă unei interacţiuni cu gazele. Pe faţa (010), chiar şi o a doua moleculă de gaz poate fi adsorbită pe acelaşi ion metalic central, prin interacţiunea cu orbitalii e_g. Activitatea catalitică ridicată a MePc în reacţiile de oxidare se poate datori energiei coborîte a orbitalului e_g*, acceptor de electroni, situat în apropierea ligandului de ftalocianină, sau energiei ridicate a orbitalilor ocupaţi ai ligandului de Pc [25]. Aceşti din urmă orbitali au o anumită densitate electronică în imediata vecinătate a ionului metalic şi, ca atare, devin apţi să acţioneze ca donori de electroni faţă de participanţii la reacţie [46].

Cuplarea strînsă a orbitalilor sistemului de ftalocianină cu ionul metalic central favorizează un transfer de electron de la metal la sistemul de electroni π ai ligandului de ftalocianină şi invers, ceea ce înlesneşte adsorbţii şi reacţii catalitice pe MePc.

În cazul unor anumite reacţii de oxidare, s-a putut arăta [1] că, în cazul FePc şi CoPc, ionul metalic central este oxidat, adică:

$$\boxed{Me^{n+}} - e' \rightleftharpoons \boxed{Me^{n+1}} \qquad (13)$$

în timp ce pentru CuPc şi ZnPc se oxidează sistemul de electroni ai ligandului, adică:

$$\boxed{Me^{n+}} - e' \rightleftharpoons \boxed{Me^{n+}}^{+} \qquad (14)$$

În cazul NiPc, ambele posibilităţi, descrise de relaţiile (13) şi (14), sînt realizabile.

Ftalocianinele au fost utilizate drept catalizatori nu numai în reacţiile de oxidare a unor alcooli, ci şi a unor olefine [47—49]. Mai amănunţit a fost studiată, însă, oxidarea unor alcooli inferiori.

Oxidarea 2-propanolului pe MePc [2, 30, 50], unde Me = Cr, Mn, Fe, Co, Ni şi Cu, a arătat că din reacţie rezultă, în principal, acetonă şi apă. În acest caz, centrul activ catalitic este atomul metalic central. Pe CrPc şi FePc reacţia este inhibată de apă, care, după părerea autorilor [2], se adsoarbe şi blochează ionul metalic central. Energiile de activare sînt de acelaşi ordin de mărime ca şi cele care se obţin din studiul acestei reacţii pe metalele ca atare [50]. CuPc posedă proprietatea de a nu se otrăvi în prezenţa combinaţiilor cu sulf introduse în cantităţi mici, propantiolul fiind oxidat în prezenţa O_2 la acetonă, SO_2 şi disulfură de izopropil.

MePc sînt catalizatori activi şi selectivi şi în raport cu oxidarea şi descompunerea 2-propantiolului 151]. H_2S format se adsoarbe puternic. Căldurile de adsorbţie sînt independente de H_2S adsorbit, adică H_2S reduce numai numărul de centri activi implicaţi în reacţie.

H_2Pc este inactivă în reacţie, ceea ce arată că centrul activ al catalizatorului este ionul metalic central. Din căldurile de activare şi din conversii se poate stabili următoarea ordine a activităţii catalitice de oxidare a 2-propantiolului:

$$FePc > CuPc > MnPc > CoPc > ZnPc > NiPc \qquad (15)$$

iar pentru descompunerea 2-propantiolului s-a stabilit ordinea:

$$CoPc > CuPc > FePc > ZnPc > MnPc > NiPc. \qquad (16)$$

Deoarece aceste MePc au o structură cristalină izomorfă, centrii activi, care sînt diferiţii ioni de metal complexaţi, diferă unul de celălalt prin energia orbitalilor metalici şi prin numărul de electroni *d*.

Pentru un interval de timp foarte scurt, molecula reactantă poate fi considerată ca un ligand al ionului metalic central. Interacţiunea dintre ionii centrali şi moleculele reactante, care conduce la activare, poate fi discutată în termenii suprapunerii orbitalilor metalelor şi reactantului, ceea ce duce la un transfer de electroni de la ionul metalic la molecula reactantă activată şi invers. Dehidrogenarea şi hidrogenarea unor alcooli au arătat [52, 53] că activarea H_2 se poate face şi de către atomii de azot prezenţi în moleculă. Concluzia acestor studii a fost că ftalocianinele pot fi considerate drept catalizatori bifuncţionali, în care centri diferiţi activează parteneri de reacţie diferiţi [52].

Oxidarea metanolului pe CuPc şi H_2Pc a ridicate, însă, unele probleme [54]. În acest caz, s-a pus problema dacă activitatea catalitică depinde de atomul central, de inelele organice pseudoaromatice sau de întregul sistem metal — ligand. Rezultatele au arătat că acest rol este jucat, în principal, de atomul central, sistemul pseudoaromatic putînd, însă, să influenţeze şi el reacţia.

Într-adevăr, încălziri prelungite ale CuPc în oxigen conduc la produse de cracare, care, ca şi restul obţinut la sublimarea catalizatorului, au o activitate catalitică de 30 de ori mai mare decît proba iniţială, deşi conţinutul de cupru nu creşte decît de două ori [54].

Creşterea activităţii catalitice nu poate fi corelată numai cu creşterea conţinutului de cupru, ci probabil, şi cu modificarea caracterului legăturii metal — ligand organic.

În ceea ce priveşte măsurătorile cinetice, aici intervine o problemă care pînă acum nu a fost luată în seamă, şi anume degradarea catalizatorului în cursul reacţiei catalitice de oxidare. Fenomen cunoscut încă de la primele studii asupra ftalocianinelor [9], el se manifestă atît la oxidarea izopropanolului [2], cît şi a metanolului [51, 55].

Din aceste date rezultă fie că CuPc nu este un catalizator adecvat pentru reacţiile de oxidare, fie că metodele folosite pînă în prezent trebuie modificate, prin aplicarea metodelor cinetice pentru catalizatori cu activitate variabilă în timp [55].

4. Observaţii generale

Examinarea proprietăţilor catalitice ale MePc, deşi restrînsă numai la sistemul eterogen gaz — solid, arată întinderea şi complexitatea acestei tematici.

Fiind vorba de o singură clasă de substanţe solide organice, ftalocianinele, corelaţiile proprietăţilor catalitice cu proprietăţile electrice, spectre RES, sau conţinutul în metal [9] nu pot aduce decît informaţii mai puţin utile.

Mult mai importante s-au dovedit a fi, în acest caz, proprietăţile legate de structura geometrică şi electronică a acestor solide, precum şi natura chimică a ionului central.

Problema centrală în studiul proprietăţilor catalitice ale ftalocianinelor, deşi aparent închisă prin demonstrarea rolului hotărîtor al ionului metalic central ca centru activ catalitic, rămîne, încă, deschisă. Într-adevăr, existenţa unor reacţii chimice care se desfăşoară pe H_2Pc arată că, în anumite situaţii, şi alte componente ale sistemului pseudoaromatic, ca de pildă atomii de azot, fie cei de lîngă metal, fie cei din nucleele pirolice, pot activa reactanţii.

În aceste condiţii, ftalocianinele nu se mai pot comporta ca suprafeţe omogene din punct de vedere catalitic şi adsorbtiv, ci ca suprafeţe eterogene, cel puţin bifuncţionale. Foarte probabil că, în funcţie de reacţiile catalizate, îşi manifestă proprietăţile şi

atomul metalic central şi sistemul pseudoaromatic, care împreună formează molecula de ftalocianină.

Bibliografie

1. MANASSEN, J., Cat. Rev. Sci. Eng., **9**, 1974, p. 233.
2. STEINBACH, F., HILTNER, K., Z. phys. Chemie (Frankfurt), **83**, 1973, p. 126.
3. SHARP, J. H., SMITH, M., Phys. Chem., **10**, 1970, p. 435.
4. IONESCU, N. I., NICOLAU, A., Rev. Chimie, **29**, 1978, p. 684.
5. CALVIN, M., COCKBAIN, E. G., POLANYI, M., Trans. Farad. Soc., **32**, 1936, p. 1436.
6. ACRES, G. J., ELEY, D. D., Trans. Farad. Soc., **60**, 1964, p. 1157.
7. HANKE, W., Z. anorg. allg. Chemie, **343**, 1966, p. 121.
8. HANKE, W., Z. anorg. allg. Chemie, **355**, 1967, p. 160.
9. HANKE, W., Z. Chem., **9**, 1969, p. 1.
10. HANKE, W., GUTSCHIK, D., Z. anorg. allg. Chemie, **366**, 1969, p. 201.
11. SIDOROV, A. N., TERENIN, A. N., Optika i Spektrosc., **11**, 1961.
12. HAMANN, C., STARBECK, J., Naturwiss, **50**, 1963, p. 327.
13. HAMANN, C., STARKE, M., Phys. Status Solidi, **4**, 1964, p. 509.
14. ROGHINSKI, S. Z., Problemî Kinetika i Kataliza, **6**, 1949, p. 43.
15. TANAKA, S., ONISHI, T., TAMARU, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1968, p. 2557.
16. WILLHOFT, E. M., ROBERTSON, A. J., Chem. Commun., **1967**, p. 385.
17. LEVINA, S. D., ANDRIANOVA, T. I., SAKHAROV, M. M., GOLOVINA, O. A., LOBANOVA, K. P., ROSENBERG, Z. A., Zhur. Fiz. Khim., **40**, 1960, p. 660.
18. STEINBACH, F., ZOBEL, M., Z. phys. Chemie (Frankfurt), **87**, 1975, p. 142.
19. ROGHINSKI, S. Z., SAKHAROV, M. M., Zhur. Fiz. Khim., **42**, 1968, p. 696.
20. ENGELSMA, G., YAMAMOTO, A., MARKHAM, E., CALVIN, M., J. Phys. Chem., **66**, 1962, p. 2517.
21. KOBAYASHI, T., ASHIDA, T., NATSU, N., SUITO, E., KAKUDO, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1971, p. 2095.
22. VOGT, L. H., ZALKIN, A., TEMPLETON, D. H., Inorg. Chem., **6**, 1967, p. 1725.
23. VOGT, L. H., ZALKIN, A., TEMPLETON, D. H., Science, **151**, 1966, p. 569.
24. KOBAYASHI, T., UYEDA, N., SUITO, E., J. Phys. Chem., **72**, 1968, p. 2446.
25. STEINBACH, F., SCHMIDT, H. H., ZOBEL, M., în „Catalysis, Heterogenous and Homogenous", Eds. B. DELMON, G. JANNES, Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 417.
26. STEINBACH, F., ZOBEL, M., J.C.S. Faraday Trans I, 75, 1979, p. 2587
27. FISCHER, M. S., TEMPLETON, D. H., ZALKIN, G. H., CALVIN, M., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1971, p. 2622.
28. * * * Brevet S.U.A., 3410727, 1968.
29. MANASSEN, J., Fortschr. Chem. Forsch., **25**, 1972, p. 1.
30. STEINBACH, F., HILTNER, K., „Katalyse an Phthalocyaninen" Eds. H. KROPF, F. STEINBACH, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, p. 122.
31. STEINBACH, F., SCHMIDT, H. H., J. Catalysis, **29**, 1973, p. 515.
32. STEINBACH, F., SCHMIDT, H. H., J. Catalysis, **39**, 1975, p. 190.
33. STEINBACH, F., SCHMIDT, H. H., J. Catalysis, **52**, 1978, p. 302.
34. JAHNKE, H., SCHÖNBORN, M., ZIMMERMANN, G., „Katalyse an Phthylocyaninen", Eds. H. KROPF şi F. STEINBACH, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, p. 71.
35. GRIFFITH, J. S., Proc. Roy. Soc., A **235**, 1956, p. 23.
36. PAULING, L., Nature (London), **203**, 1964, p. 182.
37. KROPF, H., Justus Liebigs Ann. Chemie, **637**, 1960, p. 73 şi 93.
38. HEILMEIER, G. H., J. Phys. Chem. Solids, **25**, 1964, p. 603.
39. HAUFFE, K, Angew. Chemie, **343**, 1966, p. 211.
40. KAUFHOLD, J., HAUFFE, K., Z. Elektrochemie, **69**, 1965, p. 168.
41. ANDRO, P., BERNARD, C., SAVY, M., C.R. Acad. Sci., **C 272**, 1971, p. 366.
42. CONTOUR, J. P., LENFANT, P., VIJH, A. K., J. Catalysis, **29**, 1973, p. 8.
43. IONESCU, N. I., BANYAI, P., Rev. Roumaine Chimie, **23**, 1978, p. 1023.
44. IONESCU, N. I., BANYAI, P., Rev. Roumaine Chimie, **24**, 1979, p. 267.
45. SCHAFFER, A. M., GOUTERMAN, M., DAVIDSON, E. R., Theor. Chim. Acta, **30**, 1973, p. 9.
46. MC CARLIN, P. J., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 2021.
47. RAGAINI, V., SARAVALLE, R., React. Kinet. Catal. Lett., **1**, 1974, p. 271.
48. RAGAINI, V., CARNITI, P., RAINALDI, U., MORAZZONI, F., Chim. Ind. (Milano), **58**, 1976, p. 473.
49. RAGAINI, V., CARNITI, P., Z. Phys. Chemie (Frankfurt), **119**, 1980, p. 111.
50. STEINBACH, F., HILTNER, K., Ber. Bunsenges. phys. Chemie, **76**, 1972, p. 1119.
51. IONESCU, N. I., POPESCU, D., SCHUSTER, R. H., Rev. Chimie, **29**, 1978, p. 117.
52. KROPF, H., WITT, D. J., „Katalyse an Phthalocyaninen", Eds. H. KROPF şi F. STEINBACH, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, p. 139.
53. KROPF, H. WITT, D. J., Z. phys. Chemie (Frankfurt), **76**, 1971 p. 331.
54. IONESCU, N. I., SCHUSTER, R H., TRESTIANU, D., MIHĂILESCU, A., Z. Chemie, **15**, 1975, p. 496.
55. IONESCU, N. I., POPESCU, D., Rev. Roumaine Chimie, **27**, nr. 4, 1982, p. 481.

Intrat în redacţie: 23. VII. 1981

recenzii

D. A. KARDAŞOV: Adezivi de construcţie (Konstrukţionnîe klei), Himiia, Moscova, 1980, 288 pag., 96 fig., 165 tabele, 569 referinţe bibliografice.

Asistăm în prezent la o creştere accelerată a utilizării adezivilor pentru realizarea îmbinărilor din materiale metalice şi nemetalice, pentru obţinerea unor repere de rezistenţă. Faptul are mai multe explicaţii, dintre care cele mai importante sînt: posibilitatea pe care o oferă adezivii moderni de a realiza îmbinări fiabile, cu o lungă durată de exploatare în condiţii dificile, şi eficienţa economică a îmbinării cu adezivi, superioară procedeelor clasice. De aceea, o serie de ramuri de vîrf ale economiei, cum sînt construcţia de maşini, industria autovehiculelor, industria aerospaţială, electro- şi radiotehnica etc., apelează tot mai frecvent la utilizarea adezivilor, inclusiv în îmbinările de rezistenţă.

D. A. Kardaşov, specialist în domeniul adezivilor, cunoscut şi pentru cărţile publicate anterior*, oferă acum cititorilor o lucrare consacrată adezivilor de construcţie (inevitabil, se abordează şi adezivii de uz general, dar foarte succint). Primul capitol cuprinde adezivii pe bază de polimeri termoreactivi: epoxidici, fenolformaldehidici şi rezorcinformaldehidici, ureo- şi melaminformaldehidici, poliuretanici, poliesterici, anorganici (fosfatici, silicatici, ceramici, metalici).

În capitolul al doilea se prezintă adezivii pe bază de polimeri termoplastici: polimeri şi copolimeri ai clorurii de vinil, polivinilalcoolul şi acetalii acestuia, polimeri şi copolimeri acrilici, compoziţii anaerobe, polimeri aromatici şi eterociclici, alte termoplaste şi cauciucuri. Aceste două capitole, care se extind pe aproximativ două treimi din volumul cărţii, reprezintă, de fapt, o sistematizare a informaţiilor privind numeroasele produse care se produc şi se utilizează la scară industrială, cu proprietăţile şi posibilităţile lor de aplicare.

Realizarea îmbinărilor din materiale metalice şi nemetalice se discută în capitolul al treilea. În domeniul îmbinării materialelor metalice, se discută la început aspectele de proiectare şi principalele operaţii tehnologice, iar apoi se prezintă tipuri de construcţii în fagure, stratificate, de tip sudură şi cu organe de asamblare demontabile (şuruburi şi bolţuri), iar în final, foarte succint, se prezintă defectele tipice posibile. Cea de-a doua parte a capitolului se referă la îmbinarea materialelor nemetalice şi este organizată după natura materialelor: lemn, materiale plastice, compozite, sticlă, porţelan, ceramică, vulcanizate din cauciuc. Capitolul se încheie cu recomandări pentru tehnica securităţii muncii şi cu prezentarea pe scurt a metodelor de testare a îmbinărilor realizate cu adezivi.

Ultimul capitol al cărţii este consacrat domeniilor de aplicare a adezivilor de construcţie, tratîndu-se în subcapitole distincte industria aviatică, tehnica cosmică, construcţia de maşini, industria construcţiilor, prelucrarea lemnului, industria autovehiculelor, construcţia de nave, construcţia de instrumente fine, transportul feroviar.

Utilizarea adezivilor de construcţie capătă o aplicare tot mai extinsă şi în ţara noastră, în diferite ramuri ale economiei naţionale. De aceea, se apreciază că monografia de faţă va găsi un cerc larg de cititori, cărora le poate fi utilă în activitatea de cercetare, proiectare şi producţie.

G. IVAN

* „Epoksidnîe klei", Himiia, Moscova 1973; Sinteticeskie klei", Himiia, Moscova 1976; „Klei i ghermetiki", Himiia, Moscova 1978.

DUMITRU SĂNDULESCU
MIHAI CIOPEC
OCTAV PÂNTEA

Evaluarea capacității calorice a lichidelor prin metode necalorimetrice

C.Z. 536.6

Folosind o metodologie de lucru piezotermometrică, s-au evaluat capacitățile calorice a șapte substanțe lichide, în intervalul de temperatură 273,15 K—323,15 K. Substanțele supuse determinărilor fac parte din compușii cu valoare tehnologică de utilizare, în special în industria plastifianților.

Rezultatele obținute sînt comparate cu date furnizate de metode calorimetrice. Se discută posibilitatea folosirii regulii aditivității pentru evaluarea capacității calorice a acestor lichide la presiune constantă și 298,15 K.

The obtained results are compared with the literature data provided by the calorimetric methods. Discussion is developed about the possibility of estimation of heat capacity of these substances, at constant pressure and 298.15 K using the principle of group additivity.

Using a piezothermometric methodology, the heat capacity for seven liquid substances, in the temperature range of 273.15 K —323.15 K, was estimated.

Оценивались теплоемкости семи жидких веществ в интервале температур 273,15—323,15 K с помощью пьезотермометрической методологии. Анализированные вещества принадлежат соединениям технологического применения, главным образом в промышленности пластификаторов.

Полученные результаты сопоставляются с данными калориметрических измерений. Обсуждается возможность применения правила аддитивности для оценки теплоемкости этих жидкостей при постоянном давлении и 298,15 K.

În cadrul programului de asimilare a noi sortimente de plastifianți, se sintetizează în prezent o serie de compuși folosiți atît ca etape intermediare, cît și pentru alte sinteze care vizează obținerea unei game largi de substanțe de importanță tehnologică.

Pentru conducerea proceselor de obținere a plastifianților și a altor substanțe cu valoare tehnologică, în direcția cea mai favorabilă, se impune evaluarea unor mărimi termodinamice care să faciliteze stabilirea modului în care echilibrul este influențat de principalii parametri macroscopici ce pot fi modificați independent. Una dintre aceste mărimi termodinamice este entalpia de reacție, $\Delta_r H\ (T, K)$. În cazul în care efectul termic de reacție este dificil de evaluat direct, experimental, se impune evaluarea lui din date termodinamice obținute în condiții nereactive. Astfel, date de capacitate calorică (termică) permit evaluarea entalpiilor (conținutului caloric) substanțelor participante la proces; cu ajutorul acestor date se poate evalua apoi entalpia de reacție [1].

În vederea determinării capacității calorice pentru substanțele cuprinse în tabelul 1, s-a ales o metodă necalorimetrică datorită, în primul rînd, a domeniului de temperatură în care se impunea efectuarea măsurătorilor și apoi datorită stării lichide în care se găseau substanțele.

Determinările efectuate au și scopul completării datelor raportate recent [4], furnizate de o metodă calorimetrică de evaluare a entalpiei relative a substanțelor. Aceasta permite compararea datelor de capacitate calorică obținute prin metode calorimetrice cu cele evaluate prin metode necalorimetrice.

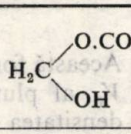
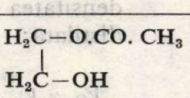
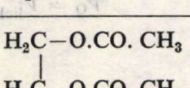
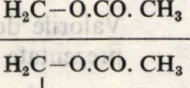
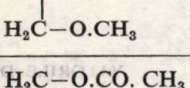
Metoda experimentală necalorimetrică folosită are la bază comprimarea adiabatică [5] și constă în evaluarea coeficienților de variație a volumului cu temperatura și a temperaturii cu presiunea; o astfel de metodologie de lucru aparține metodei piezotermometrice [6].

În cazul unui sistem cu un singur component ($c = 1$), cu N moli, închis într-un recipient cu pereți perfect izolanți termici se poate genera un proces adiabatic $1 \xrightarrow{\text{adiabatic}} 2$ între starea inițială caracterizată de (T_1, p_1, N) și starea finală (T_2, p_2, N). Consi-

Prof. dr. ing. DUMITRU SĂNDULESCU, dr. chim. MIHAI CIOPEC și chim. OCTAV PÂNTEA, Institutul de petrol și gaze — Ploiești.

Tabelul 1

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE SUBSTANȚELOR STUDIATE

Denumirea și formula brută	Formula structurală	Masa moleculară	$t_{fierbere}$, °C	
			[2] și [3]	experimentală
Acetat de metilenglicol. AMG. $C_3H_6O_3$		90,08		137—142
Acetat de etilenglicol. AEG. $C_3H_8O_3$		104,11	187—189	185—190
Diacetat de etilenglicol. DAEG. $C_6H_{10}O_4$		146,14	190 190,5*	189—191
Acetat de 2-metoxietanol. AMET. $C_5H_{10}O_3$		118,11	144,5—145 144,5*	142,5—146
Acetat de 2-etoxietanol. AEET. $C_6H_{12}O_3$		132,16	156,4 158,3*	156—160
Poliadipat de dietilenglicol și glicerină. PADG.			$t_{descompunere}$ = 230°C	
Poliadipat de dietilenăglicol și trimetilolpropan. PADT.			$t_{descompunere}$ = 230°C	

* Date extrase din indicația bibliografică [3].

derînd procesul adiabatic cvasistatic (S = constant), se poate scrie:

$$T = T\ (S,\ V,\ N), \tag{1}$$

și:

$$p = p\ (S,\ V,\ N), \tag{2}$$

sau:

$$V = V\ (S,\ p,\ N) \tag{3}$$

conform ecuațiilor de stare.

Din relația (3) se poate scrie:

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \mathrm{d}p. \tag{4}$$

Deoarece conform ecuațiilor lui Maxwell și tabelului lui Bridgeman:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \times \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{V\alpha T}{C_p}, \tag{5}$$

se obține:

$$\Delta T = \frac{TV\alpha}{C_p}\,\Delta p. \tag{6}$$

Se observă că, în general, (pentru $\alpha > 0$) detenta adiabatică este însoțită de o scădere de temperatură și invers, comprimarea adiabatică, de o încălzire.

Ținînd cont de expresia coeficientului de dilatare în volum

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{7}$$

expresia (5) stabilită se poate scrie sub forma:

$$C_p = T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S} = T\frac{\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_p}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_S} \tag{8}$$

ceea ce arată că măsurătorile relativ simple de coeficient de dilatare la presiune constantă și de coeficient de variație a temperaturii cu presiunea în condiții adiabatice permit stabilirea capacității calorice la presiune constantă. Măsurarea ultimului coeficient $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ poate fi efectuată direct prin evaluarea modificării temperaturii datorită comprimării adiabatice, deoarece coeficientul $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ este aproape independent de presiune cel puțin pentru domeniul 0—50 at.

Astfel de măsurători au fost efectuate de cîteva grupuri de cercetători printre care cele mai recente sînt coordonate de Burley [7], Duff și Everett [8], Săndulescu [9].

Pentru evaluarea experimentală a mărimii celor trei factori din formula (8) s-au folosit dispozitive experimentale a căror schițe de principiu sînt prezentate în figurile 1 și 2.

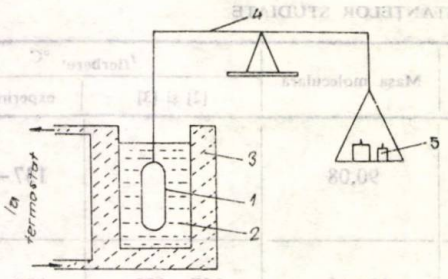


Fig. 1. Dispozitiv experimental de măsurare a coeficientului de variație a volumului cu temperatura la presiune constantă:

1 — plutitor; *2* — lichidul de studiat; *3* — vas prevăzut cu manta de termostatare; *4* — braț de balanță; *5* — greutăți de echilibrare.

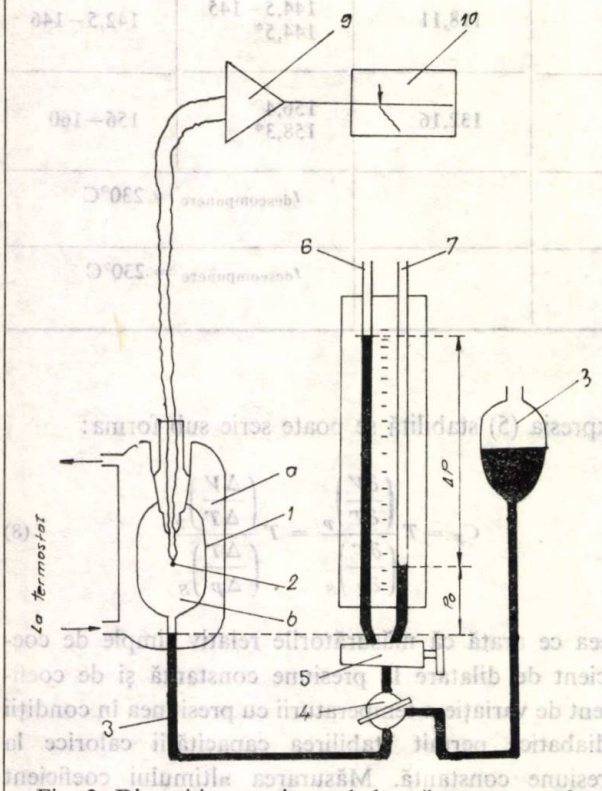


Fig. 2. Dispozitiv experimental de măsurare a coeficientului de variație a temperaturii cu presiunea, la entropie constantă 10:

1 — celula de sticlă cu manta de termostatare: a) spațiu pentru apa de termostatare; b) spațiu pentru lichidul de studiat; *2* — termistor, traductor de temperatură; *3* — coloană de mercur pentru legătură; *4—5* — robinești; *6—7* — tuburi de sticlă pentru coloana de mercur; *8* — pară cu mercur; *9* — aparat electronic pentru măsurarea precisă a rezistenței termistorului; *10* — înregistrator.

Descrierea tehnicii de lucru

Măsurarea coeficientului de variație a volumului cu temperatura, la presiune constantă, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ s-a realizat cu ajutorul instalației din figura 1 astfel: plutitorul cîntărit în aer are masa m_0. Dacă se cufundă într-un lichid, el este împins în sus de forța arhimedică, egală cu greutatea volumului dizlocuit:

$$f_{arh.} = g_{lichid} \tag{9}$$

Ca urmare, masa aparentă a plutitorului determinată experimental, în lichid, va fi:

$$m_{01} = m_0 - m_1 \tag{10}$$

de unde rezultă:

$$m_1 = m_0 - m_{01} \tag{11}$$

Această formulă permite evaluarea exactă a volumului V_0 al plutitorului, folosind ca etalon un lichid cu densitatea cunoscută cum ar fi de exemplu, apa distilată:

$$V_0 = V_{\text{lichid dislocuit}} = \frac{m_{\text{lichid etalon}}}{\rho_{\text{lichid etalon}}} = \frac{m_0 - m_{01\ \text{etalon}}}{\rho_{\text{etalon}}} \tag{12}$$

Valorile determinate pentru volumul plutitorului sînt prezentate în tabelul 2. Datele din tabel permit cal-

Tabelul 2

VALORILE DETERMINATE PENTRU VOLUMUL PLUTITORULUI. Masa plutitorului în aer, m_0 = 23,0891 grame

Temperatura, °C	Masa plutitorului în apă, g	V_0, cm³	Abaterea $V_{0,\text{mediu}} - V_0$	
			cm³	%
15,1	16,6156	6,4874	0,0009	0,014
16,8	16,6182	6,4865	0,0018	0,027
18,4	16,6198	6,4867	0,0016	0,025
20,2	16,6213	6,4875	0,0008	0,012
24,2	16,6274	6,4873	0,0011	0,017
26,7	16,6305	6,4883	0,0001	0,001
29,2	16,6345	6,4889	−0,0005	−0,008
31,6	16,6393	6,4935	−0,0051	−0,078
34,3	16,6436	6,4902	−0,0025	−0,038
36,9	16,6457	6,4880	0,0004	0,006
39,9	16,6508	6,4902	−0,0018	−0,028
45,3	16,6623	6,4852	0,0022	0,034

cularea valorii medii:

$$V_0 = 6{,}4883 \text{ cm}^3$$

și a abaterii medii pătratice a valorilor experimentale de la valoarea medie:

$$\delta_{V_0} = \pm\, 0{,}0022 \text{ cm}^3,$$

ceea ce reprezintă o abatere de $\pm\, 0{,}032\%$.

Determinînd experimental masa aparentă a plutitorului cufundat în lichidul de studiat și știind volumul V_0 al plutitorului evaluat anterior, se calculează volumul specific al lichidului de studiat:

$$V_{\text{specific}} = \frac{V_{\text{lichid } x}}{m_{\text{lichid } x}} = \frac{V_0}{m_0 - m_{01x}} \tag{13}$$

Se determină V_{specific} al lichidului x la diferite temperaturi și apoi se reprezintă grafic $V_{\text{specific}} = f(T)$. Pentru un interval de temperatură nu prea mare (10—15°C) variația poate fi considerată liniară. Trasînd dreapta optimă pentru punctele experimentale se poate determina $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ din panta dreptei. Condiția de determinare a derivatei la p = constant este evident satisfăcută, măsurătorile fiind efectuate în vas deschis (la presiunea atmosferică).

Tabelul 3

VALORILE ESTIMATE PENTRU COEFICIENȚII CE INTERVIN ÎN FORMULA (8)

Denumirea substanței	Temperatura, K	Coeficientul de variație a volumului specific cu temperatura la presiune constantă, $m^3/kg/K$	Coeficientul de variație a temperaturii cu presiunea la entropie constantă, $K/(N/m^2)$
Acetat de metilenglicol AMG	286,15	$0,105 \times 10^{-5}$	$1,149 \times 10^{-7}$
	293,45	$0,108 \times 10^{-5}$	$1,383 \times 10^{-7}$
	298,15	$0,107 \times 10^{-5}$	$0,918 \times 10^{-7}$
	303,15	$0,107 \times 10^{-5}$	$1,198 \times 10^{-7}$
	308,15	$0,120 \times 10^{-5}$	$1,302 \times 10^{-7}$
	313,15	$0,115 \times 10^{-5}$	$1,147 \times 10^{-7}$
	Valori medii:	$(0,110 \pm 0,002) \times 10^{-5}$	$(1,183 \pm 0,067) \times 10^{-7}$
Acetat de etilenglicol AEG	288,05	$0,110 \times 10^{-5}$	$1,929 \times 10^{-7}$
	298,15	$0,116 \times 10^{-5}$	$1,943 \times 10^{-7}$
	308,15	$0,105 \times 10^{-5}$	$1,917 \times 10^{-7}$
	318,15	$0,116 \times 10^{-5}$	$1,951 \times 10^{-7}$
	Valori medii:	$(0,112 \pm 0,002) \times 10^{-5}$	$(1,935 \pm 0,007) \times 10^{-7}$
Diacetat de etilenglicol DAEG	288,85	$0,593 \times 10^{-6}$	$6,788 \times 10^{-8}$
	298,15	$0,581 \times 10^{-6}$	$6,202 \times 10^{-8}$
	308,35	$0,587 \times 10^{-6}$	$7,048 \times 10^{-8}$
	Valori medii:	$(0,587 \pm 0,003) \times 10^{-6}$	$(6,679 \pm 0,250) \times 10^{-8}$
Acetat de 2-metoxietanol AMET	289,95	$0,127 \times 10^{-5}$	$12,241 \times 10^{-8}$
	298,15	$0,108 \times 10^{-5}$	$12,112 \times 10^{-8}$
	303,25	$0,132 \times 10^{-5}$	$12,211 \times 10^{-8}$
	313,35	$0,119 \times 10^{-5}$	$12,184 \times 10^{-8}$
	Valori medii:	$(0,121 \pm 0,005) \times 10^{-5}$	$(12,187 \pm 0,276) \times 10^{-8}$
Acetat de 2-etoxietanol AEET	290,65	$0,979 \times 10^{-6}$	$10,214 \times 10^{-8}$
	298,15	$1,129 \times 10^{-6}$	$9,944 \times 10^{-8}$
	305,65	$1,173 \times 10^{-6}$	$11,355 \times 10^{-8}$
	313,15	$1,115 \times 10^{-6}$	$10,800 \times 10^{-8}$
	Valori medii:	$(1,099 \pm 0,042) \times 10^{-6}$	$(10,578 \pm 0,314) \times 10^{-8}$
Poliadipat de dietilenglicol și glicerină PADG	296,15	$0,515 \times 10^{-6}$	$3,645 \times 10^{-8}$
	301,15	$0,528 \times 10^{-6}$	$3,901 \times 10^{-8}$
	306,15	$0,540 \times 10^{-6}$	$3,731 \times 10^{-8}$
	Valori medii:	$(0,528 \pm 0,007) \times 10^{-6}$	$(3,762 \pm 0,058) \times 10^{-8}$
Poliadipat de dietilenglicol și trimetilol propan PADT	293,15	$0,528 \times 10^{-6}$	$7,968 \times 10^{-8}$
	304,65	$0,525 \times 10^{-6}$	$8,136 \times 10^{-8}$
	313,15	$0,499 \times 10^{-6}$	$7,029 \times 10^{-8}$
	Valori medii:	$(0,517 \pm 0,009) \times 10^{-6}$	$(7,711 \pm 0,343) \times 10^{-8}$

Datele experimentale obținute cu substanțele cuprinse în tabelul 1, pentru variația volumului specific cu temperatura, sînt reprezentate grafic în figura 3 (*a-d*). Prelucrînd aceste date cu ajutorul unui program adecvat de calcul, s-au evaluat valorile coeficientului $\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_p$ pentru diverse temperaturi. Datele obținute sînt prezentate în tabelul 3.

Factorul $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\Delta T}{\Delta p}$ s-a determinat cu ajutorul instalației din figura 2. Lichidul de studiat se află în celula de lucru (*1*) prevăzută cu manta de termostatare. Folosind para cu mercur (*8*) și poziționînd corespunzător robinetele (*4*) și (*5*), se aduce mercurul din coloanele (*6*) și (*7*) la două nivele diferite. Apoi schimbînd poziția aceloraşi robinete, prin intermediul coloanei de mercur (*3*) se face legătura între celula de lucru (*1*) și coloana de mercur (*7*). În această situație lichidul se află la o presiune p_0 corespunzătoare diferenței de înălțime a mercurului în coloana (*7*) și porțiunea ascendentă a coloanei (*3*). La momentul dorit, prin rotirea robinetului (*5*) se face legătura între celulă și coloana de mercur (*6*). În felul acesta presiunea în celula de lucru crește prin salt brusc de la valoarea anterioară p_0 la valoarea $p_0 + \Delta p$. Valoarea saltului de presiune Δp se citește în torri (mm. Hg) pe scala alăturată celor două coloane de mercur (*6*) și (*7*).

La aplicarea saltului de presiune, lichidul comprimat își modifică temperatura prin salt, în toată masa sa. Valoarea saltului de temperatură ΔT corespunde la saltul de presiune Δp și se măsoară cu ajutorul unui

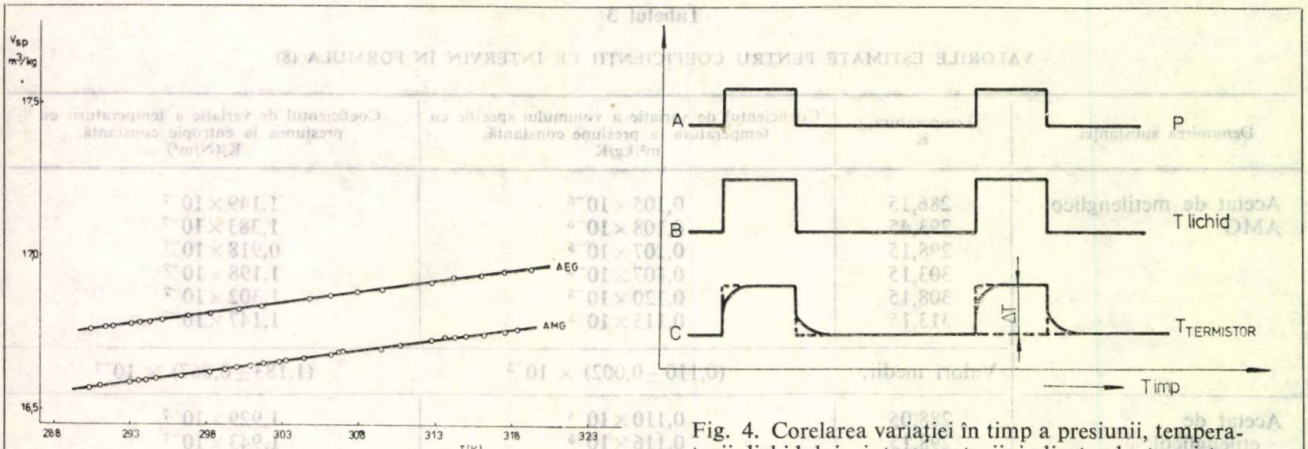


Fig. 4. Corelarea variației în timp a presiunii, temperaturii lichidului și temperaturii indicate de termistor.

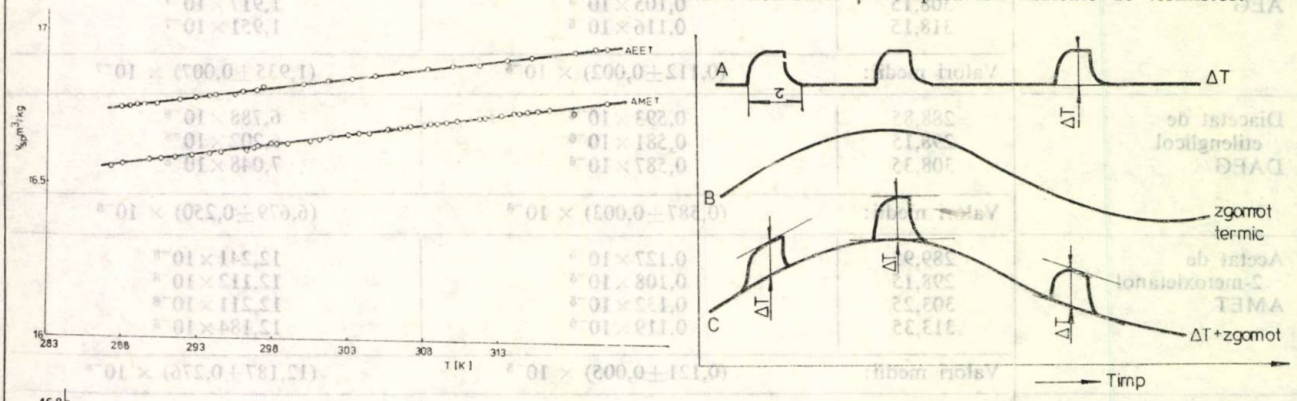


Fig. 5. Aspectul unei înregistrări a variației temperaturii așa cum se obține ea pe înregistratorul *10* din figura 2, care preia semnalul generat de termistor și îl prelucrează electronic.

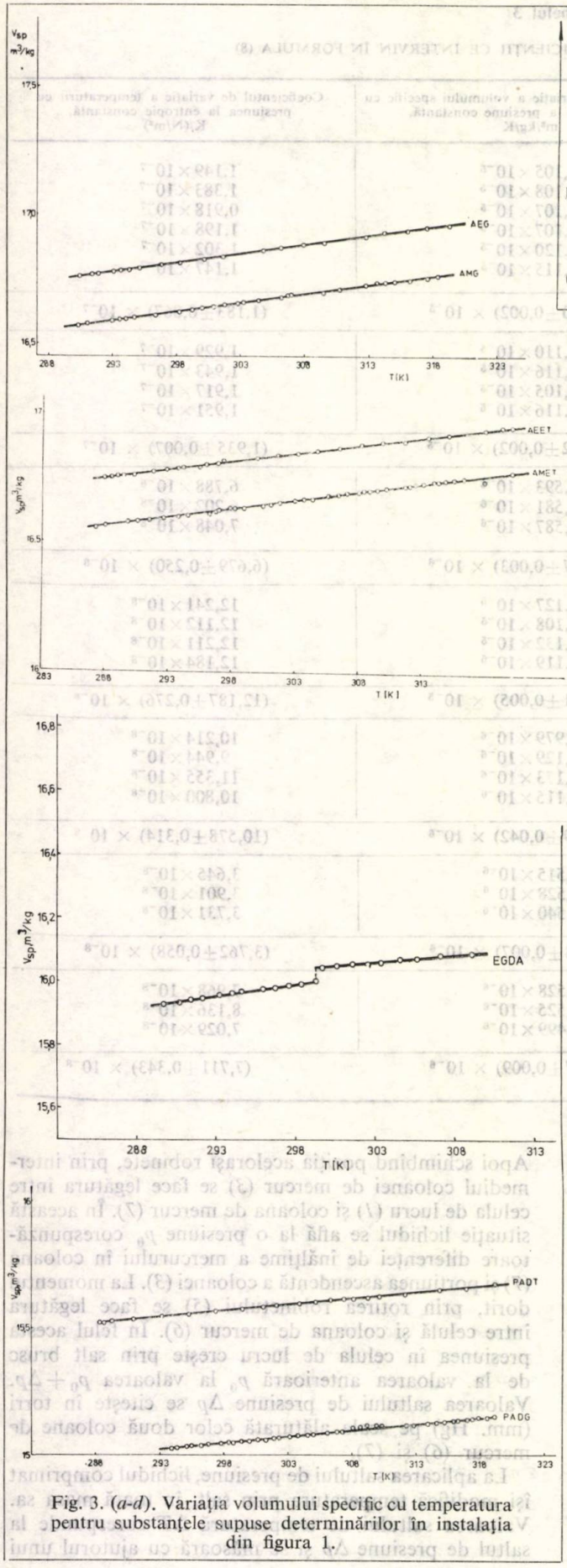


Fig. 3. (*a-d*). Variația volumului specific cu temperatura pentru substanțele supuse determinărilor în instalația din figura 1.

termistor. Aparatul (9) din figura 2 preia semnalul transmis de termistor și prelucrîndu-l electronic generează un semnal de tip tensiune care variază proporțional cu ΔT, tensiune ce este preluată de înregistratorul (*10*) care o reprezintă grafic în funcție de timp. De remarcat că la valorile p folosite, de ordinul a 1 pînă la 700 torri, saltul de temperatură este de ordinul 0,01 grade.

Corelația în timp a mărimilor p, T_{lichid} și $T_{termistor}$ este ilustrată în figura 4. Valoarea lui ΔT este dată de distanța dintre linia de bază a înregistrării și tangenta părții superioare a maximului curbei. Termostatul ce menține temperatura impusă celulei de lucru cu o precizie de $\pm 0{,}03 \cdots \pm 0{,}05$°C, va genera o modificare aleatoare a temperaturii celulei în limitele intervalului de termostatare amintit. Aceasta înseamnă că variația ΔT ce trebuie măsurată, generată de efectul termic util, este de ordinul 0,005—0,02°C și deci mai mică decît variația de temperatură generată de termostat. Altfel spus, peste semnalul util, dat de termistor, se suprapune semnalul parazit, un zgomot, mai mare decît semnalul util, linia de mijloc din figura 5.

Operația de aflare a valorii reale ΔT, neafectată de zgomotul termic al termostatului constă în „scoaterea semnalului util de sub zgomot". În cazul de față acest lucru este posibil deoarece proprietățile celor două semnale, util și zgomot — sînt diferite; durata totală τ a semnalului de măsură (durata

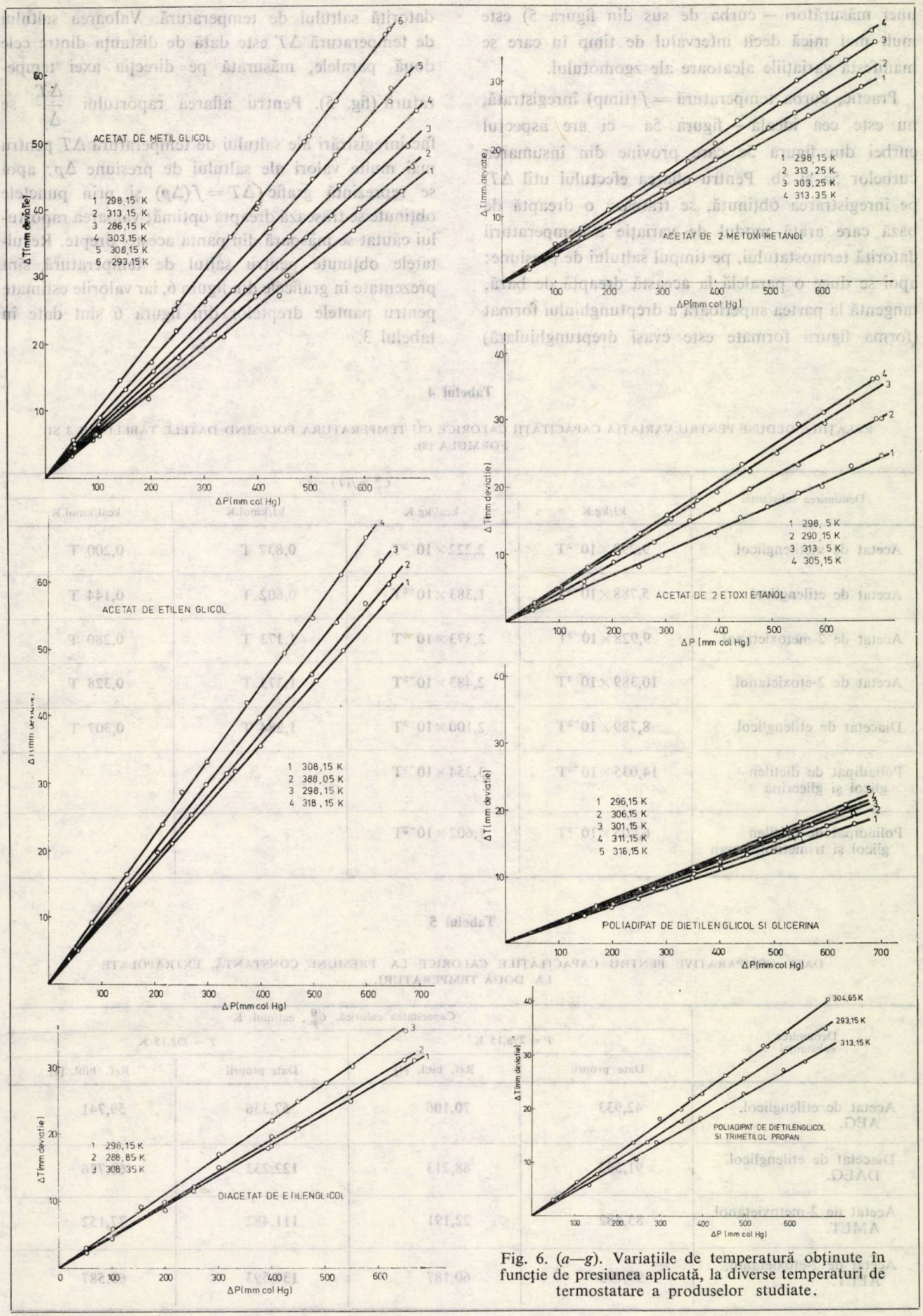


Fig. 6. (*a*—*g*). Variațiile de temperatură obținute în funcție de presiunea aplicată, la diverse temperaturi de termostatare a produselor studiate.

unei măsurători — curba de sus din figura 5) este mult mai mică decît intervalul de timp în care se manifestă variaţiile aleatoare ale zgomotului.

Practic, curba temperatură $=f$(timp) înregistrată, nu este cea ideală — figura 5a — ci are aspectul curbei din figura 5c care provine din însumarea curbelor 5a şi 5b. Pentru aflarea efectului util ΔT, pe înregistrarea obţinută, se trasează o dreaptă de bază care arată modul de variaţie a temperaturii datorită termostatului, pe timpul saltului de presiune; apoi se duce o paralelă la această dreaptă de bază, tangentă la partea superioară a dreptunghiului format (forma figurii formate este cvasi dreptunghiulară) datorită saltului de temperatură. Valoarea saltului de temperatură ΔT este dată de distanţa dintre cele două paralele, măsurată pe direcţia axei temperaturii (fig. 5). Pentru aflarea raportului $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ se fac înregistrări ale saltului de temperatură ΔT pentru mai multe valori ale saltului de presiune Δp; apoi se reprezintă grafic $\Delta T = f(\Delta p)$ şi prin punctele obţinute se trasează dreapta optimă; valoarea raportului căutat se măsoară din panta acestei drepte. Rezultatele obţinute pentru saltul de temperatură sînt prezentate în graficele din figura 6, iar valorile estimate pentru pantele dreptelor din figura 6 sînt date în tabelul 3.

Tabelul 4

RELAŢIILE DEDUSE PENTRU VARIAŢIA CAPACITĂŢII CALORICE CU TEMPERATURA FOLOSIND DATELE TABELULUI 3 ŞI FORMULA (8).

Denumirea substanţei	$C_p^0 = f(T) = aT$			
	kJ/kg.K	kcal/kg.K	kJ/kmol.K	kcal/kmol.K
Acetat de metilenglicol	$9{,}298 \times 10^{-3}T$	$2{,}222 \times 10^{-3}T$	0,837 T	0,200 T
Acetat de etilenglicol	$5{,}788 \times 10^{-3}T$	$1{,}383 \times 10^{-3}T$	0,602 T	0,144 T
Acetat de 2-metoxietanol	$9{,}928 \times 10^{-3}T$	$2{,}373 \times 10^{-3}T$	1,173 T	0,280 T
Acetat de 2-etoxietanol	$10{,}389 \times 10^{-3}T$	$2{,}483 \times 10^{-3}T$	1,373 T	0,328 T
Diacetat de etilenglicol	$8{,}789 \times 10^{-3}T$	$2{,}100 \times 10^{-3}T$	1,284 T	0,307 T
Poliadipat de dietilen glicol şi glicerină	$14{,}035 \times 10^{-3}T$	$3{,}354 \times 10^{-3}T$		
Poliadipat de dietilen glicol şi trimetilolpropan	$6{,}705 \times 10^{-3}T$	$1{,}602 \times 10^{-3}T$		

Tabelul 5

DATE COMPARATIVE PENTRU CAPACITĂŢILE CALORICE LA PRESIUNE CONSTANTĂ, EXTRAPOLATE LA DOUĂ TEMPERATURI.

Denumirea substanţei	Capacitatea calorică, C_p^0, cal/mol. K			
	$T = 298{,}15$ K		$T = 398{,}15$ K	
	Date proprii	Ref. bibl. [4]	Date proprii	Ref. bibl. [4]
Acetat de etilenglicol. AEG.	42,933	70,106	57,336	59,741
Diacetat de etilenglicol. DAEG.	91,532	88,213	122,232	68,776
Acetat de 2-metoxietanol. AMET.	83,482	22,191	111,482	77,152
Acetat de 2-etoxietanol. AEET.	97,793	60,187	130,593	69,587

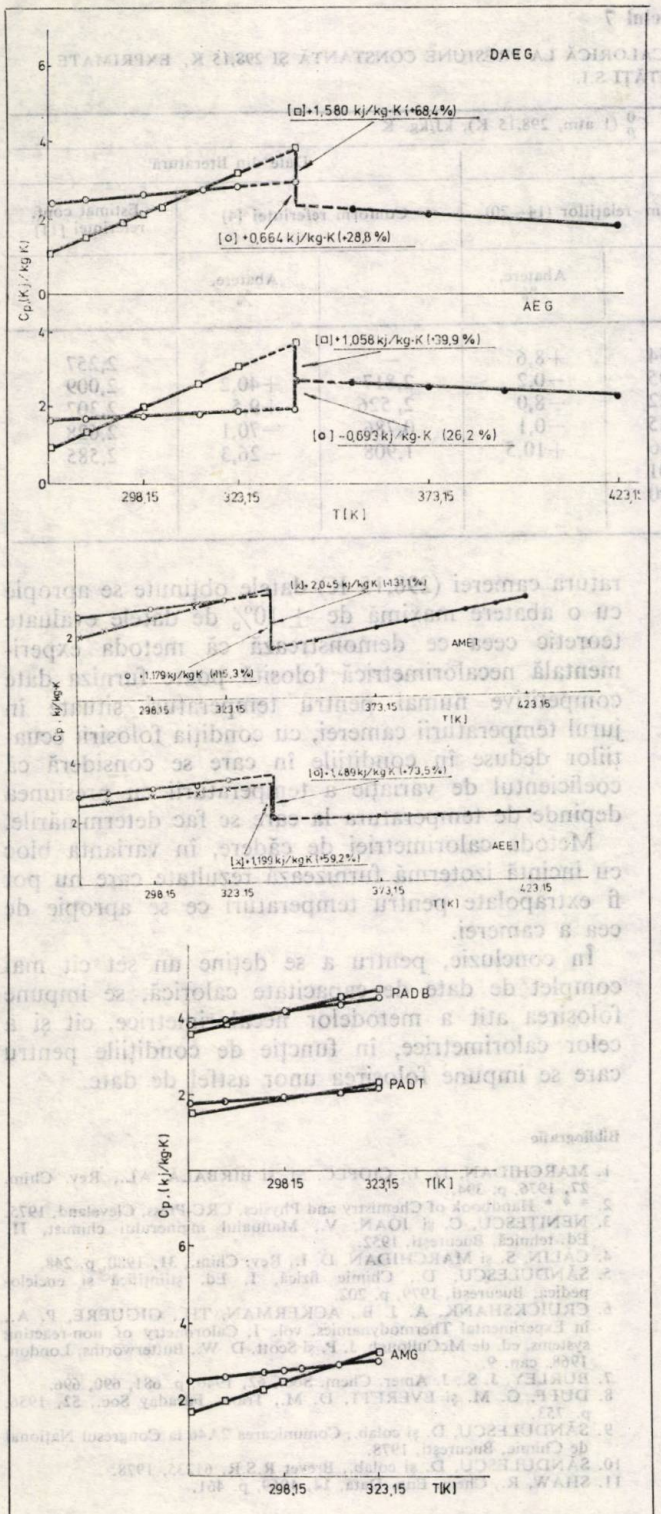


Fig. 7. Variația capacității calorice cu temperatura pentru produsele (*a—c*) studiate:

date proprii □ — conform relațiilor 14—20; O — conform relațiilor din tabelul 4; ● — date provenite din referința [4]; - - - porțiuni extrapolate ale curbelor calculate.

Rezultate și discuții

Datele experimentale obținute au permis deducerea relațiilor de calcul pentru capacitatea calorică în ipoteza menținerii constante a valorii coeficienților deduși din datele prezentate. Folosirea mediilor acestor coeficienți a condus la relațiile din tabelul 4.

Tabelul 6

CAPACITATEA CALORICĂ EVALUATĂ EXPERIMENTAL, PENTRU SUBSTANȚELE STUDIATE

Temperatura, K	Capacitatea calorică, C_p^0, kJ/kg. K						
	AMG	AEG	DAEG	AMET	AEET	PADG	PADT
286,65	2,071						
288,05		1,589					
288,85			1,707				
289,95				2,039			
290,65					2,786		
293,15		1,774					1,824
293,45	2,312						
296,15						4,167	
298,15	2,460		2,134	2,232	2,845		
301,15						4,259	
303,15	2,615						
304,65							1,962
305,25				2,428			
305,65					2,899		
306,15						4,393	
308,15	2.799	2,435					
308,35			2,569				
311,15						4,485	
313,15	2,937				3,004		2,167
313,35				2,633			
313,55	2,970						
316,15						4,644	
318,15		2,857					

Comparînd rezultatele autorilor cu date recent publicate, obținute însă printr-o metodă calorimetrică [2], se obțin, pentru condiții standard și pentru temperaturi superioare cu 100 K acesteia rezultate neconcordante (tabelul 5) ceea ce indică pe de o parte că aproximația referitoare la invarianța coeficientului de modificare a temperaturii cu presiunea și de variație a volumului specific cu temperatura, trebuie reconsiderată, iar pe de altă parte că atît ecuațiile de literatură date pentru intervalul 353—443 K, cît și ecuațiile date de autori pentru intervalul 283—313 K nu pot fi extrapolate pentru temperaturi inferioare (298,15 K), respectiv superioare.

Adaptînd programul de calcul [9] folosit în evaluarea coeficienților din ecuația (8) pentru cazul în care coeficientul de presiune al saltului de temperatură și coeficientul de temperatură al volumului specific sînt dependente de temperatura de lucru, s-au obținut următoarele date pentru capacitatea calorică a substanțelor studiate (tabelul 6).

Prelucrînd datele tabelului 6 s-au obținut relațiile de dependență a capacității calorice de temperatură, date de ecuațiile (14—20) și reprezentate grafic în figurile 7 în comparație cu date de literatură și cu datele obținute conform relațiilor din tabelul 4 pentru care nu s-a ținut cont de variațiile cu temperatura a coeficienților din ecuația (8):

A.M.G.: 273,15 K — 323,15 K

$$C_p^0 = \begin{cases} 33{,}053\times10^{-3}\ T - 7{,}401 & \text{kJ/kg.K} \\ 7{,}900\times10^{-3}\ T - 1{,}769 & \text{kcal/kg.K} \\ 2{,}977\ T - 666{,}682 & \text{kj/kmol.K} \\ 0{,}711\ T - 159{,}341 & \text{kcal/kmol.K} \end{cases} \quad (14)$$

A.E.G.: 273,15 K — 323,15 K

$$C_p^0 = \begin{cases} 42{,}568\times10^{-3}\ T - 10{,}686 & \text{kJ/kg.K} \\ 10{,}174\times10^{-3}\ T - 2{,}554 & \text{kcal/kg.K} \\ 4{,}432\ T - 1112{,}519 & \text{kJ/kmol.K} \\ 1{,}059\ T - 265{,}897\ \text{k} & \text{kcal/kmol.K} \end{cases} \quad (15)$$

Tabelul 7

TABEL COMPARATIV PENTRU VALORILE DE CAPACITATE CALORICĂ LA PRESIUNE CONSTANTĂ ŞI 298,15 K, EXPRIMATE ÎN UNITĂŢI S.I.

Denumirea substanţei	C_p^0 (1 atm, 298,15 K), kJ/kg. K						
	Date proprii				Date din literatură		
	Conform tabelului 4		Conform relaţiilor (14—20)		Conform referinţei [4]		Estimat conf. referinţei [11]
		Abatere, %		Abatere, %		Abatere, %	
AMG	2,722	+22,8	2,454	+8,6	—	—	2,257
AEG	1,725	−16,5	2,005	−0,2	2,817	+40,2	2,009
DAEG	2,620	+13,5	2,122	−8,0	2, 526	+9,5	2,307
AMET	2,960	+12,6	2,625	−0,1	0,786	−70,1	2,628
AEET	3,097	+19,8	2,846	+10,5	1,908	−26,3	2,585
PADG	4,184		4,201				
PADT	1,999		1,890				

D.A.E.G.: 273,15 K — 323,15 K

$$C_p^0 = \begin{cases} 44{,}175\times10^{-3}\ T - 11{,}049 & \text{kJ/kg.K} \\ 10{,}558\times10^{-3}\ T - 2{,}641 & \text{kcal/kg.K} \\ 6{,}455\ T - 1614{,}701 & \text{kJ/kmol.K} \\ 1{,}542\ T - 385{,}923 & \text{kcal/kmol.K} \end{cases} \quad (16)$$

A.M.E.T.: 273,15 K — 323,15 K

$$C_p^0 = \begin{cases} 24{,}460\times10^{-3}\ T - 4{,}667 & \text{kJ/kg.K} \\ 5{,}846\times10^{-3}\ T - 1{,}115 & \text{kcal/kg.K} \\ 2{,}888\ T - 551{,}229 & \text{kJ/kmol.K} \\ 0{,}690\ T - 131{,}695 & \text{kcal/kmol.K} \end{cases} \quad (17)$$

A.E.E.T.: 273,15 K — 323,15 K

$$C_p^0 = \begin{cases} 9{,}426\times10^{-3}\ T + 0{,}036 & \text{kJ/kg.K} \\ 2{,}253\times10^{-3}\ T + 0{,}008 & \text{kcal/kg.K} \\ 1{,}246\ T + 4{,}758 & \text{kJ/kmol.K} \\ 0{,}298\ T + 1{,}137 & \text{kcal/kmol.K} \end{cases} \quad (18)$$

P.A.D.G.: 273,15 K — 323,15 K.

$$C_p^0 = \begin{cases} 23{,}598\times10^{-3}\ T - 2{,}835 & \text{kJ/kg.K} \\ 5{,}640\times10^{-3}\ T - 0{,}677 & \text{kcal/kg.K} \end{cases} \quad (19)$$

P.A.D.T.: 273,15 K — 323,15 K.

$$C_p^0 = \begin{cases} 16{,}882\times10^{-3}\ T - 3{,}143 & \text{kJ/kg.K} \\ 4{,}035\times10^{-3}\ T - 0{,}751 & \text{kcal/kg.K} \end{cases} \quad (20)$$

Datele înscrise în figurile 7 relevă abateri evidente — situate în intervale de −26% pînă la +131%, referindu-ne numai la un punct (338,15 K) în care au fost extrapolate atît datele obţinute de autori, cît şi datele de literatură. Este dificil de evaluat care dintre datele supuse discuţiilor sînt mai apropiate de realitate. Pentru a elucida această problemă s-a considerat oportună evaluarea capacităţii calorice printr-o a treia metodă, şi anume printr-o metodă teoretică: aceasta se referă la estimarea capacităţii calorice la presiune constantă la 298,15 K, utilizînd regulile aditivităţii [11]. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 7; se observă că pentru temperatura camerei (298,15 K) datele obţinute se apropie cu o abatere maximă de ± 10% de datele evaluate teoretic ceea ce demonstrează că metoda experimentală necalorimetrică folosită poate furniza date competitive numai pentru temperaturi situate în jurul temperaturii camerei, cu condiţia folosirii ecuaţiilor deduse în condiţiile în care se consideră că coeficientul de variaţie a temperaturii cu presiunea depinde de temperatura la care se fac determinările.

Metoda calorimetriei de cădere, în varianta bloc cu incintă izotermă furnizează rezultate care nu pot fi extrapolate pentru temperaturi ce se apropie de cea a camerei.

În concluzie, pentru a se deţine un set cît mai complet de date de capacitate calorică, se impune folosirea atît a metodelor necalorimetrice, cît şi a celor calorimetrice, în funcţie de condiţiile pentru care se impune folosirea unor astfel de date.

Bibliografie

1. MARCHIDAN, D. I., CIOPEC, M. şi BÎRBALĂ, AL., Rev. Chim. **27**, 1976, p. 394.
2. * * * Handbook of Chemistry and Physics, CRC-Press, Cleveland, 1975.
3. NENIŢESCU, C. şi IOAN, V., Manualul inginerului chimist, II, Ed. tehnică, Bucureşti, 1952.
4. CĂLIN, S. şi MARCHIDAN, D. I., Rev. Chim., **31**, 1980, p. 248.
5. SĂNDULESCU, D., Chimie fizică, I, Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1979, p. 202.
6. CRUICKSHANK, A. J. B., ACKERMAN, TH., GIGUERE, P. A., în Experimental Thermodynamics, vol. I, Calorimetry of non-reacting systems, ed. de McCullough, J. P. şi Scott, D. W., Butterworths, London, 1968, cap. 9.
7. BURLEY, J. S., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 681, 690, 696.
8. DUFF, G. M. şi EVERETT, D. M., Trans. Faraday Soc., **52**, 1956, p. 753.
9. SĂNDULESCU, D. şi colab., Comunicarea 2A46 la Congresul Naţional de Chimie, Bucureşti, 1978.
10. SĂNDULESCU, D. şi colab., Brevet R.S.R. 61235, 1978.
11. SHAW, R., Chem. Eng. Data, **14**, 1969, p. 461.

Intrat în redacţie: 31. VIII. 1981

IOAN VODNÁR

Absorbţia bioxidului de carbon în peliculă turbulentă de monoetanolamină

C.Z. 66.07:661.97

În lucrare se descriu rezultatele experimentale obţinute la absorbţia bioxidului de carbon în peliculă turbulentă, ascendentă de monoetanolamină. Instalaţia de laborator folosită a fost echipată cu un aparat de absorbţie în care absorbantul pe suprafaţa interioară a unui tub de peliculizare a fost transformat într-o peliculă de lichid turbulentă, ascendentă. Absorbantul s-a trecut prin instalaţie în flux continuu, iar uneori s-a recurs şi la recircularea lui exterioară. Coeficientul de absorbţie maxim obţinut este egal cu 18,9 kg $CO_2/m^2.h$, ceea ce demonstrează eficacitatea mare a filmului turbulent aplicat.

The experimental data obtained at the carbon dioxide absorbtion in monoethanolamine ascending turbulent film are presented. The laboratory plant was provided with an absorbtion apparatus in which the absorbant from the inside surface of the film tube was converted into an ascending turbulent liquid film. The absorbant was continuously cycled through the plant and sometimes the exterior recycling was performed, too. The maximum absorbtion coefficient obtained was 18.9 *kg $CO_2/m^2.h$ which proves the high efficiency of the turbulent film used.*

В работе описываются результаты, полученные при абсорбции углекислоты в восходящей вихревой пленке моноэтаноламина. Примененная лабораторная установка была предусмотрена аппаратом [13—] абсорбции в котором на внутренней поверхности трубы пленкообразования абсорбант превращался в восходящую, вихревую пленку. Абсорбант пропускался через установку непрерывного действия, а иногда рециркулировался внаружу. Полученный максимальный коэффициент абсорбции равнялся 18,9 кг $CO_2/м^2$. час, что указывает на большую эффективность применяемой вихревой пленки.

În practica industrială a ţării noastre absorbţia bioxidului de carbon, caz particular al operaţiei de absorbţie, se ridică deseori chiar la rang de proces tehnologic. Aşa se explică importanţa care se acordă studierii multilaterale a acestei operaţii aplicate în industria chimică, metalurgică, alimentară etc. Procesele tehnologice chimice mai semnificative, prin care se produc produse în cantităţi de mare tonaj sînt: fabricarea amoniacului, alcoolului metilic, carbamidei, sodei calcinate şi bicarbonatului de sodiu. Tot prin absorbţie de bioxid de carbon se neutralizează cantităţi mari de ape reziduale alcaline provenite din unităţile textile etc.

În această lucrare se descriu rezultatele experimentale obţinute la absorbţia bioxidului de carbon, utilizînd ca absorbant monoetanolamina şi unele soluţii ale ei care şi-au exercitat rolul de absorbant sub formă de peliculă turbulentă-ascendentă ce s-a format pe suprafaţa interioară a unui tub de peliculizare confecţionat din sticlă „Sovirel".

Conf. dr. ION VODNÁR, Universitatea „Babeş-Bolyai" Facultatea de ştiinţe economice — Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Metoda de lucru

Experienţele au fost efectuate într-un aparat de laborator, care constituie un model funcţionabil al celui descris într-un brevet de invenţie al autorului [1—3]. Tubul de peliculizare avea diametrul interior de 18 mm, iar suprafaţa interioară de 0,05652 m^2. Filmul turbulent de monoetanolamină a fost ascendent şi continuu. Absorbantul s-a utilizat atît în flux continuu cît şi prin recirculare exterioară. Reţinerea bioxidului de carbon a avut loc prin reacţiile:

$$2\,HO-CH_2-CH_2-NH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons (HO-CH_2-CH_2-NH_3^+)_2CO_3$$

$$(HO-CH_2-CH_2-NH_3^+)_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons 2\,HO-CH_2-CH_2-NH_3.HCO_3$$

Monoetanolamina s-a introdus în aparat cu ajutorul unei pompe peristaltice de dozare, bioxidul de carbon s-a luat dintr-o butelie, iar aerul comprimat s-a obţinut de la un compresor.

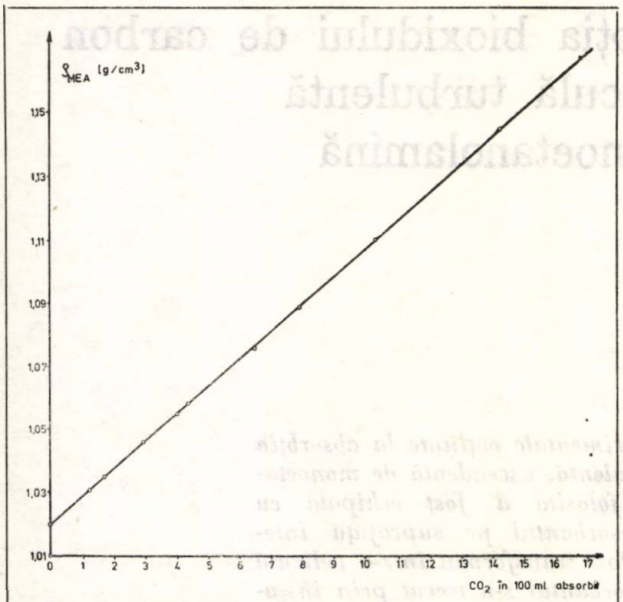


Fig. 1. Dependența dintre densitatea soluțiilor de monoetanolamină—bioxid de carbon, și cantitatea de bioxid de carbon existentă în 100 cm³ de absorbit.

Analiza amestecului gazos s-a făcut prin cromatografia de gaze, utilizînd o coloană de silicagel (80 mesh) de 3m, drept gaz purtător s-a utilizat hidrogenul, temperatura menținîndu-se la 95°C.

Debitul de absorbant s-a variat între 52 și 166 cm³/min, iar cel al amestecului gazos între 4,34 și 13,02 m³/h. Conținutul în CO_2 al amestecului gazos utilizat s-a variat între 1,12 și 9% vol (restul fiind aer). Temperatura de absorbție s-a menținut la circa 45°C.

Cantitatea de CO_2 absorbită s-a determinat gravimetric, conductometric și uneori cromatografic.

Descrierea și interpretarea rezultatelor

În scopul determinării cantităților de CO_2 absorbite în mod rapid și în diferite condiții de lucru, a fost construită o diagramă (fig. 1) care înfățișează dependența dintre densitatea soluțiilor de monoetanolamină—bioxid de carbon și cantitatea de CO_2 conținută în 100 cm³ din aceste soluții (absorbit). În intervalul studiat, așa cum reiese și din figura 1, această dependență este liniară.

În prima serie de experiențe s-a variat concentrația CO_2 (% vol.) în amestecul de aer—CO_2. În funcție de aceasta s-au determinat cantitățile de CO_2 absorbite, exprimate în moli/h. Debitul de monoetanolamină a fost de 88 cm³/min, cel al gazului de 8,686 m³/h, iar temperatura s-a menținut la 45,1—45,4°C. Presiunea inițială (la intrarea în aparat) a fost 1,0166 atm, iar cea finală (la ieșirea din aparat) 1,0062 atm. Rezultatele acestor experiențe sînt ilustrate în graficul din figura 2, din care reiese că bioxidul de carbon se absoarbe foarte bine în filmul turbulent de monoetanolamină, dar cantitățile absorbite nu cresc liniar cu creșterea conținutului de CO_2 al amestecului de gaze. Dacă la 1,12% vol. de CO_2, în condițiile menționate se absorb 3,48 moli CO_2/h, la 9% vol. de CO_2 cantitatea absorbită crește la 12,48 moli CO_2/h.

Semnificativ este faptul că la creșterea debitului de monoetanolamină (între 52 și 166 ml/min), cantitatea de CO_2 absorbită crește liniar (vezi fig. 3). Aceasta înseamnă că atunci cînd este posibil (de exemplu în cazul recirculării absorbantului) se va trimite în tuburile de peliculizare o cantitate cît mai mare de absorbant, alături de cantitatea de gaz introdusă în același timp. Acest mod de lucru va fi preferat atunci cînd se urmărește o absorbție cît mai completă a componentului dat. Debitul de gaz aplicat a fost de 6,5 m³/h, concentrația în CO_2 a amestecului gazos 2,5% vol., temperatura 45°C, presiunea inițială 0,9983 atm, iar cea finală a fost de 0,9827 atm.

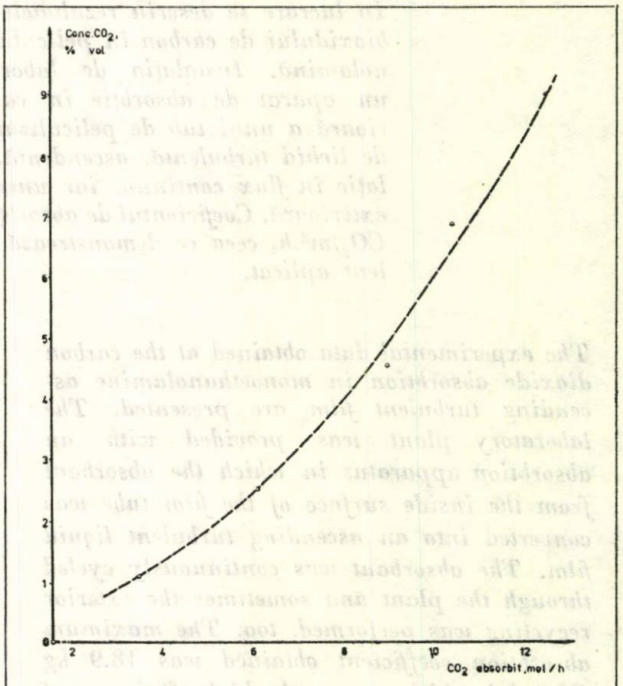


Fig. 2. Dependența existentă între cantitatea de bioxid de carbon absorbită (mol/h) și concentrația bioxidului de carbon în amestecul de gaze utilizat (% vol.).

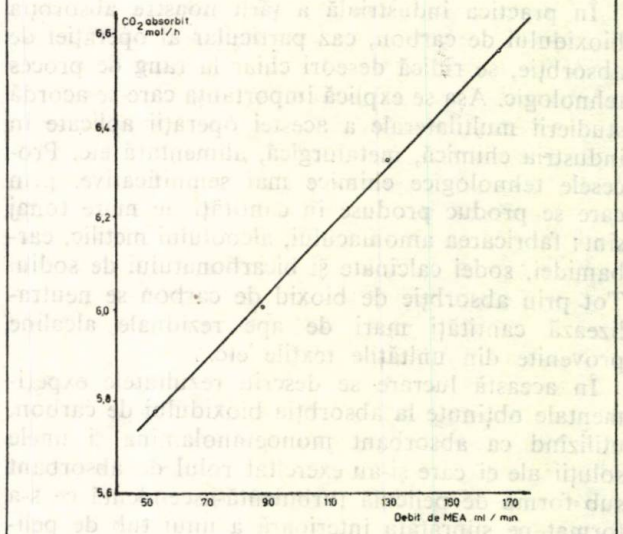


Fig. 3. Variația cantității de bioxid de carbon absorbite (mol/h), în funcție de debitul de monoetanolamină (cm³/min.).

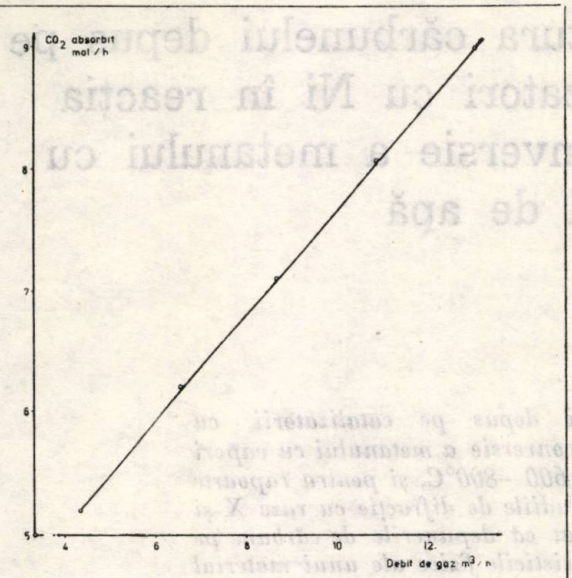


Fig. 4. Variația cantității de bioxid de carbon absorbite (mol/h), în funcție de debitul de gaz (m^3/h).

Într-o altă serie de experiențe s-a urmărit variația cantității de CO_2 absorbite (moli/h) la o creștere treptată a debitului de gaz (m^3/h). Rezultatele obținute sînt ilustrate în figura 4.

Se poate vedea că pe măsură ce crește debitul de gaz, crește și cantitatea de CO_2 absorbită. Dependența dintre aceste două mărimi este liniară. Prin urmare, atunci cînd se urmărește saturarea cît mai rapidă a absorbantului cu CO_2, nefiind necesară absorbția cît mai completă a lui, este util să se lucreze cu debite mari de gaz. În această serie de experiențe conținutul în CO_2 al amestecului gazos a fost 2,53% vol, debitul de gaz a variat între 4,34 și 13,02 m^3/h, temperatura s-a menținut la 45°C, presiunea inițială medie a fost egală cu 1,0244 atm, iar cea finală cu 1,0096 atm.

În ultima serie de experiențe (fig. 5) absorbția CO_2 s-a făcut în soluții diferite de monoetanolamină, după cum urmează: 25% apă +75% MEA (monoetanolamină); 50% apă +50% MEA; 13% apă +30% MEA +57% etilenglicol. Presiunile inițială și finală au avut valorile 1,018 și respectiv 1,004 atm, concentrația în CO_2 a amestecului de gaze s-a menținut la 2,52% vol., debitul de gaz a fost egal cu 8,682 m^3/h, iar cel al absorbanților cu 88 cm^3/min, temperatura fiind menținută la circa 45°C.

Din figura 5 reiese că absorbantul cu eficacitatea cea mai mare este cel compus din 13% apă +30% MEA +57% etilenglicol, cu care, în condițiile menționate, s-au absorbit 7,68 moli CO_2/h.

Merită să fie subliniat faptul că în condiții similare, dar cu o concentrație de 9% vol. în gaze și utilizînd ca absorbant MEA singură, s-au absorbit 12,48 moli CO_2/h, iar dacă s-a lucrat cu absorbantul tricomponentul menționat, care în timpul experienței s-a recirculat, atunci s-au absorbit 14,47 moli CO_2/h. Dacă aceste două valori se raportează la unitatea de suprafață de absorbție, atunci pentru cantitățile de CO_2 absorbite se obțin valorile 16,3 și respectiv 18,9 kg CO_2/m^2h, care demonstrează eficacitatea filmului turbulent de absorbant cu care s-a lucrat.

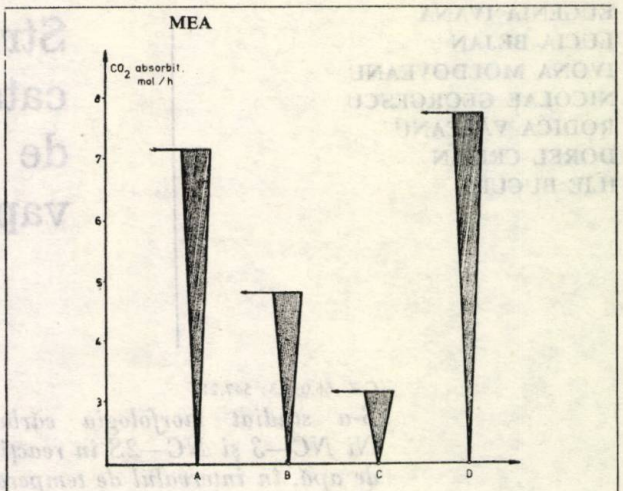


Fig. 5. Variația cantității de bioxid de carbon absorbite (mol/h), în funcție de felul absorbantului utilizat.

Pentru primul caz s-a calculat și coeficientul de transfer total (K_g), aplicînd în acest scop metoda analitică de calcul [4], care are la bază formula:

$$K_g = \frac{n_A}{S.\tau.\Delta p_m} \quad [kmol/m^2.h.at]$$

în care:

n_A este cantitatea de CO_2 absorbită pe 1 m^2 de suprafață de absorbție, într-o oră, la o diferență de presiune medie dintre suprafețele limită de 1 at;

S — suprafața de absorbție, m^2;

τ — durata absorbției, ore;

Δp_m — diferența de presiune medie dintre suprafețele limită, at.

Pentru calcularea lui Δp_m s-a folosit următoarea formulă:

$$\Delta p_m = \frac{\Delta p_i - \Delta p_f}{2{,}3 \lg \frac{\Delta p_i}{\Delta p_f}}$$

unde:

Δp_i este diferența dintre presiunile inițiale medii, existentă la suprafețele limită de absorbție, at;

Δp_f — diferența dintre presiunile finale medii, existentă între suprafețele limită de absorbție, at.

În urma calculului efectuat, pentru K_g s-a obținut următoarea valoare:

$$K_g = \frac{0{,}01248}{0{,}0467.0{,}0812} = 3{,}29 \left[\frac{kgmol\ CO_2}{m^2.h.at}\right].$$

Bibliografie

1. VODNÁR, I. Reactor chimic pentru sisteme gaz – lichid – solid, Brevet de invenție R.S.R., nr. 68331 din 1978.
2. VODNÁR, I., PÎRÎU, R., DOCA, I., SCHENKER, W., Procedeu pentru contactarea lichidelor și sistemelor lichid – solid cu gaze, Brevet de invenție R.S.R., nr. 74884 din 1980.
3. VODNÁR, I., BALOGH, G., MUREȘAN, N., CĂMĂRĂȘAN, I., GURZĂU, I., Aparat micropilot pentru caracterizarea hidrodinamică și dimensională a aparatelor cu peliculă turbulentă de lichid, Certificat de inovator nr. 19 din 25 sept. 1980, emis de MEI.
4. RAMM, W. M., Absorbtionsprozesse in der chemischen Industrie, VEB Verlag Technik, Berlin 1953.

Intrat în redacție: 22. X. 1981

EUGENIA IVANA
LUCIA BEJAN
IVONA MOLDOVEANU
NICOLAE GEORGESCU
RODICA VĂLEANU
DOREL CRIȘAN
ILIE BUCUR

Structura cărbunelui depus pe catalizatori cu Ni în reacția de conversie a metanului cu vapori de apă

C.Z. 66.097.3 : 547.211

S-a studiat morfologia cărbunelui depus pe catalizatorii cu Ni NC—3 și NC—2S în reacția de conversie a metanului cu vapori de apă, în intervalul de temperatură 600—800°C, și pentru rapoarte H_2O/CH_4 cu valori între 0,65—1. Studiile de difracție cu raze X și de microscopie electronică au arătat că depunerile de cărbune pe catalizatorul NC—3 prezintă caracteristicile fizice ale unui material cu înalt grad de cristalinitate.

The morphology of carbon deposited on NC-3 and NC-2S catalysts in the steam conversion of methane was studied over the 600°—800°C temperature range and for H_2O/CH_4 ratios varying from 0.65 to 1.0. X-ray diffraction as well as electron microscopy studies showed a high degree of cristallinity for the carbon deposited on the NC-3 catalyst.

Была изучена морфология угля, отлагаемого на никелевых катализаторах NC-3 и NC-2S в реакции конверсии метана с водяным паром в интервале температур 600—700°C, при соотношении H_2O/CH_4, лежащем в интервале 0,6—1. Изучение с помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показало, что уголь, отлагаемый на катализаторах NC-3 обладает высокой степенью кристалличности.

Cerințele crescute privind eficiența și viața catalizatorilor au sporit interesul față de cauzele dezactivării prin otrăvire și distrugerea suportului catalizatorilor.

În reacția de piroliză și reformare a hidrocarburilor cu vapori de apă, una dintre cauzele dezactivării catalizatorilor este depunerea de cărbune. Cărbunele rezultat din aceste reacții poate bloca centrii activi ducînd la scăderea activității și selectivității catalizatorilor.

În scopul prevenirii dezactivării catalizatorilor s-a studiat mecanismul formării cărbunelui, precum și morfologia depunerilor [1—14].

Rezultatele cercetărilor care folosesc ca metode de analiză difracția de raze X și microscopia electronică prin transmisie au evidențiat două tipuri de structuri ordonate: depuneri laminare [1—2] și filamente tubulare [3—5, 7, 8, 13].

Depunerile laminare, studiate în funcție de parametrii de reacție, se prezintă fie sub formă de filme continue, neuniforme ca grosime, fie ca insule cu grosimi mai mari într-o matrice de film continuu.

Cărbunele depus sub formă de filamente tubulare are o structură cu un grad mare de ordonare a atomilor de carbon, foarte asemănătoare cu cea a grafitului.

În această lucrare se stabilește o corelație între morfologia cărbunelui depus și condițiile în care se desfășoară reacția de conversie a metanului cu vapori de apă în prezența catalizatorilor cu nichel, NC-3 și NC-2S.

Chim. EUGENIA IVANA, chim. LUCIA BEJAN, chim. IVONA MOLDOVEANU, chim. NICOLAE GEORGESCU, fiz. RODICA VĂLEANU, ing. DOREL CRIȘAN—ICECHIM—București. Centrul de chimie fizică. Chim. ILIE BUCUR — Centrul de cercetări pentru îngrășăminte chimice — Craiova.

Partea experimentală

Conversia metanului cu vapori de apă a fost efectuată în prezența catalizatorilor cu nichel NC-3 și NC-2S în intervalul de temperatură 600—800°C și la rapoarte H_2O/CH_4 cuprinse între 0,65—1 (tab. 1 și 2). Depunerea cărbunelui a fost urmărită într-o secvență de operații repetată ciclic. Fiecare ciclu, constînd din reducerea catalizatorului, depunere de cărbune și îndepărtarea acestuia, a fost repetat de patru ori pentru aceeași probă de catalizator. Pentru determinarea morfologiei cărbunelui rezultat din reacție s-au prelevat probe de catalizator la sfîrșitul conversiei din cel de-al patrulea ciclu.

Structura cărbunelui depus pe catalizatorii NC-3 și NC-2S, în condițiile menționate în tabelele 1 și 2, a fost investigată prin difracție de raze X și microscopie electronică de transmisie.

Determinările de difracție de raze X au fost efectuate cu un generator de tip TuR-M62 echipat cu un difractometru HZG-3 cu contor proporțional și sistem electronic de înregistrare. S-a utilizat radiația CuKα filtrată cu un filtru de nichel. Domeniul de măsură a fost de $6 \cdot 10^4$ impulsuri/min. Eroarea statistică a determinărilor este de 1%. Pentru identificările componenților s-au utilizat fișele ASTM [15].

Microfotografiile au fost luate cu un microscop electronic prin transmisie tip Tesla BS-540 cu o

EUGENIA IVANA
LUCIA BEJAN
IVONA MOLDOVEANU
NICOLAE GEORGESCU
RODICA VĂLEANU
DOREL CRIȘAN
ILIE BUCUR

Structura cărbunelui depus pe catalizatori cu Ni în reacția de conversie a metanului cu vapori de apă

C.Z. 66.097.3 : 547.211

S-a studiat morfologia cărbunelui depus pe catalizatorii cu Ni NC—3 și NC—2S în reacția de conversie a metanului cu vapori de apă, în intervalul de temperatură 600—800°C, și pentru rapoarte H_2O/CH_4 cu valori între 0,65—1. Studiile de difracție cu raze X și de microscopie electronică au arătat că depunerile de cărbune pe catalizatorul NC—3 prezintă caracteristicile fizice ale unui material cu înalt grad de cristalinitate.

The morphology of carbon deposited on NC-3 and NC-2S catalysts in the steam conversion of methane was studied over the 600°—800°C temperature range and for H_2O/CH_4 ratios varying from 0.65 to 1.0. X-ray diffraction as well as electron microscopy studies showed a high degree of cristallinity for the carbon deposited on the NC-3 catalyst.

Была изучена морфология угля, отлагаемого на никелевых катализаторах NC-3 и NC-2S в реакции конверсии метана с водяным паром в интервале температур 600—700°C, при соотношении H_2O/CH_4, лежащем в интервале 0,6—1. Изучение с помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показало, что уголь, отлагаемый на катализаторах NC-3 обладает высокой степенью кристалличности.

Cerințele crescute privind eficiența și viața catalizatorilor au sporit interesul față de cauzele dezactivării prin otrăvire și distrugerea suportului catalizatorilor.

În reacția de piroliză și reformare a hidrocarburilor cu vapori de apă, una dintre cauzele dezactivării catalizatorilor este depunerea de cărbune. Cărbunele rezultat din aceste reacții poate bloca centrii activi ducînd la scăderea activității și selectivității catalizatorilor.

În scopul prevenirii dezactivării catalizatorilor s-a studiat mecanismul formării cărbunelui, precum și morfologia depunerilor [1—14].

Rezultatele cercetărilor care folosesc ca metode de analiză difracția de raze X și microscopia electronică prin transmisie au evidențiat două tipuri de structuri ordonate: depuneri laminare [1—2] și filamente tubulare [3—5, 7, 8, 13].

Depunerile laminare, studiate în funcție de parametrii de reacție, se prezintă fie sub formă de filme continue, neuniforme ca grosime, fie ca insule cu grosimi mai mari într-o matrice de film continuu.

Cărbunele depus sub formă de filamente tubulare are o structură cu un grad mare de ordonare a atomilor de carbon, foarte asemănătoare cu cea a grafitului.

În această lucrare se stabilește o corelație între morfologia cărbunelui depus și condițiile în care se desfășoară reacția de conversie a metanului cu vapori de apă în prezența catalizatorilor cu nichel, NC-3 și NC-2S.

Chim. EUGENIA IVANA, chim. LUCIA BEJAN, chim. IVONA MOLDOVEANU, chim. NICOLAE GEORGESCU, fiz. RODICA VĂLEANU, ing. DOREL CRIȘAN—ICECHIM—București. Centrul de chimie fizică. Chim. ILIE BUCUR — Centrul de cercetări pentru îngrășăminte chimice — Craiova.

Partea experimentală

Conversia metanului cu vapori de apă a fost efectuată în prezența catalizatorilor cu nichel NC-3 și NC-2S în intervalul de temperatură 600—800°C și la rapoarte H_2O/CH_4 cuprinse între 0,65—1 (tab. 1 și 2). Depunerea cărbunelui a fost urmărită într-o secvență de operații repetată ciclic. Fiecare ciclu, constînd din reducerea catalizatorului, depunere de cărbune și îndepărtarea acestuia, a fost repetat de patru ori pentru aceeași probă de catalizator. Pentru determinarea morfologiei cărbunelui rezultat din reacție s-au prelevat probe de catalizator la sfîrșitul conversiei din cel de-al patrulea ciclu.

Structura cărbunelui depus pe catalizatorii NC-3 și NC-2S, în condițiile menționate în tabelele 1 și 2, a fost investigată prin difracție de raze X și microscopie electronică de transmisie.

Determinările de difracție de raze X au fost efectuate cu un generator de tip TuR-M62 echipat cu un difractometru HZG-3 cu contor proporțional și sistem electronic de înregistrare. S-a utilizat radiația CuKα filtrată cu un filtru de nichel. Domeniul de măsură a fost de $6 \cdot 10^4$ impulsuri/min. Eroarea statistică a determinărilor este de 1%. Pentru identificările componenților s-au utilizat fișele ASTM [15].

Microfotografiile au fost luate cu un microscop electronic prin transmisie tip Tesla BS-540 cu o

Tabelul 1

CONDIȚIILE EXPERIMENTALE ALE CONVERSIEI METANULUI CU VAPORI DE APĂ ÎN PREZENȚA CATALIZATORULUI NC—3

Cond. exp. \ Fig.	1 a	1 b	1 c	2 a	2 b	3	4	5	6	7
H_2O/CH_4	0,99	0,97	0,99	0,81	0,83	0,65	0,65	0,65	0,65	0,81
t°C	600	700	800	700	800	800	800	800	800	700

Tabelul 2

CONDIȚIILE EXPERIMENTALE ALE CONVERSIEI METANULUI CU VAPORI DE APĂ ÎN PREZENȚA CATALIZATORULUI NC—2S

Cond. exp. \ Fig.	10	9	8	
H_2O/CH_4	0,74	0,81	0,85	0,97
t°C	800	700	600	700

putere de accelerare de 80—120 keV (două trepte) și cu o putere de rezoluție de 7 Å.

Rezultate și discuții

În figurile 1, 2 și 3 sînt prezentate zonele din diagramele de difracție de raze X unde apare linia (0002) a grafitului corespunzătoare cărbunelui depus pe catalizatorul NC-3.

Spectrele de raze X ale cărbunelui rezultat din conversia metanului cu vapori de apă în intervalul de temperatură 600—800°C și raport $H_2O/CH_4 \approx 1$ sînt prezentate în figura 1. Liniile de difracție din figura 1 sînt caracteristice produselor bine cristaliztae. Aceste linii au fost atribuite grafitului, conform ASTM [15].

Diagramele de difracție de raze X a cărbunelui rezultat din conversia metanului cu vapori de apă pentru raportul $H_2O/CH_4 \approx 0,81$ și raportul $H_2O/CH_2 \approx 0,83$ sînt prezentate în figura 2. După cum se vede din această figură 2, așezarea atomilor de carbon nu mai este atît de ordonată ca în cazul precedent. Structura cărbunelui depus în aceste condiții prezintă abateri de la rețeaua de tip grafit. Caracterul amorf al depunerii de cărbune devine mai pronunțat pentru raportul $H_2O/CH_4 = 0,65$ (fig. 3.).

Examinarea diagramelor din figurile 1, 2 și 3 arată că abaterile de la structura grafitică, pentru aceeași temperatură, cresc odată cu scăderea raportului molar H_2O/CH_4 (fig. 1c, 2b și 3; fig. 1b și 2a).

Se constată, de asemenea, că morfologia cărbunelui depus din conversia metanului cu vapori de apă pe catalizatorul NC-3 este mai puțin dependentă de temperatură decît de variația raportului H_2O/CH_4. Astfel, pentru raportul molar $H_2O/CH_4 = 1$, structura cărbunelui depus nu este afectată în mod evident de creșterea temperaturii de la 600 la 800°C. Același lucru se constată și pentru rapoartele $H_2O/CH_4 = 0,81$ și 0,83 cînd temperatura crește de la 700 la 800°C.

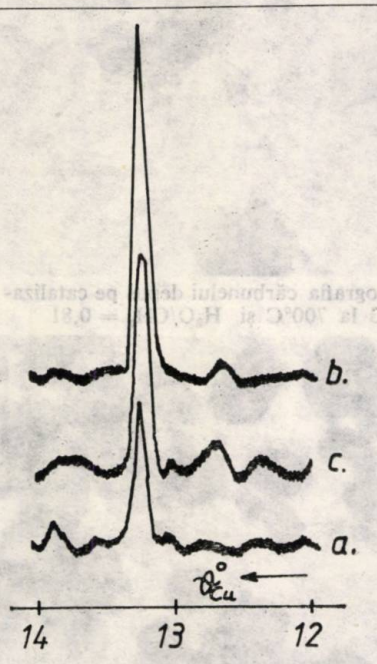


Fig. 1. Profilul liniei (0002) a cărbunelui depus pe catalizatorul NC-3:
a) 600°C și $H_2O/CH_4 = 0,99$
b) 700°C și $H_2O/CH_4 = 0,97$
c) 800°C și $H_2O/CH_4 = 0,99$

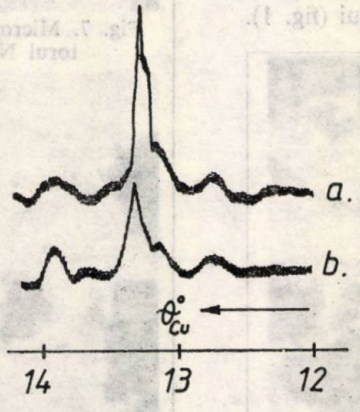
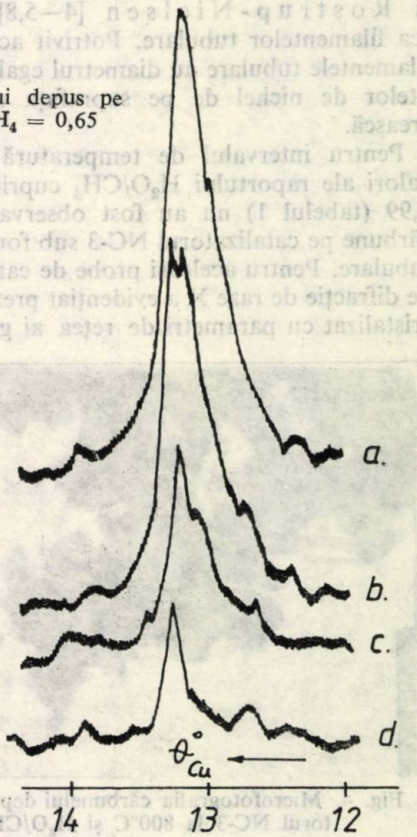


Fig. 2. Profilul liniei (0002) a cărbunelui depus pe catalizatorul NC-3:
a) 700°C și $H_2O/CH_4 = 0,81$
b) 800°C și $H_2O/CH_4 = 0,83$

Fig. 3. Profilul liniei (0002) a cărbunelui depus pe catalizatorul NC-3 la 800°C și $H_2O/CH_4 = 0,65$



Analiza prin difracţie de raze X a probelor prelevate din catalizatorul NC-2S, în aceleaşi condiţii ca şi pentru catalizatorul NC-3, nu a arătat prezenţa cărbunelui cristalizat, rezultat din conversie. Absenţa din spectrele de difracţie de raze X a liniilor corespunzătoare cărbunelui cristalizat poate fi determinată atît de caracterul amorf al acestuia, cît şi de cantitatea mică, aproape de limita de detectabilitate.

Într-adevăr, determinările gradului de cocsare a celor doi catalizatori au arătat că, pentru aceleaşi condiţii de desfăşurare a conversiei (temperatură, raport molar H_2O/CH_4, viteză volumară), gradul de cocsare al catalizatorului NC-2S este cu un ordin de mărime mai mic decît pentru catalizatorul NC-3.

Microfotografiile probelor de catalizator NC-3 şi NC-2S, luate cu microscopul electronic prin transmisie, cu măriri de 30 000 de ori sînt prezentate în figurile 4—10.

Microfotografiile din figurile 4—10 arată prezenţa cărbunelui rezultat din reacţia de conversie a metanului cu vapori de apă în prezenţa catalizatorului NC-3, în condiţiile menţionate în tabelul 1. Cărbunele este depus sub formă de filamente tubulare şi spirale. Filamentele tubulare sînt asemănătoare celor observate la disocierea metanului şi a oxidului de carbon pe catalizatori de nichel [3, 4, 8] şi la disocierea acetilenei pe nichel [13] şi aliaj Fe—Ni [7].

Examinarea microfotografiilor a arătat că atît filamentele, cît şi spiralele încep să crească de pe suprafaţa cristalitelor de catalizator. În multe dintre aceste filamente aşezarea atomilor de carbon de-a lungul axului este mai puţin densă decît pe pereţii exteriori.

S-a observat de asemenea, că filamentele tubulare au diametre variabile. Această ultimă observaţie este în acord cu mecanismul propus de Baker [7—13] şi Rostrup-Nielsen [4—5,8] privind creşterea filamentelor tubulare. Potrivit acestui mecanism, filamentele tubulare au diametrul egal cu cel al cristalitelor de nichel de pe suprafaţa cărora încep să crească.

Pentru intervalul de temperatură 600—800°C şi valori ale raportului H_2O/CH_4 cuprinse între 0,97—0,99 (tabelul 1) nu au fost observate depuneri de cărbune pe catalizatorul NC-3 sub formă de filamente tubulare. Pentru aceleaşi probe de catalizator, analiza de difracţie de raze X a evidenţiat prezenţa cărbunelui cristalizat cu parametri de reţea ai grafitului (fig. 1).

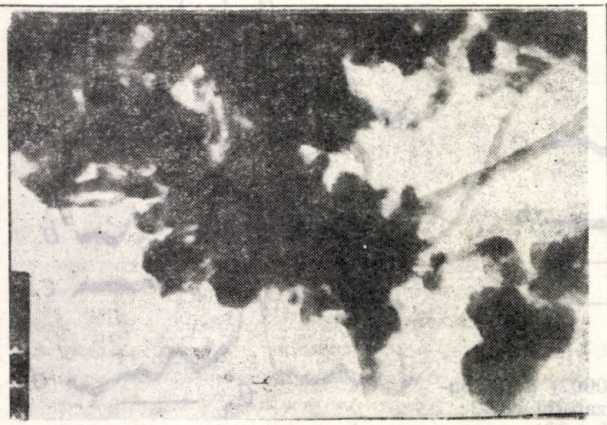


Fig. 4. Microfotografia cărbunelui depus pe catalizatorul NC-3 la 800°C şi $H_2O/CH_4 = 0,65$

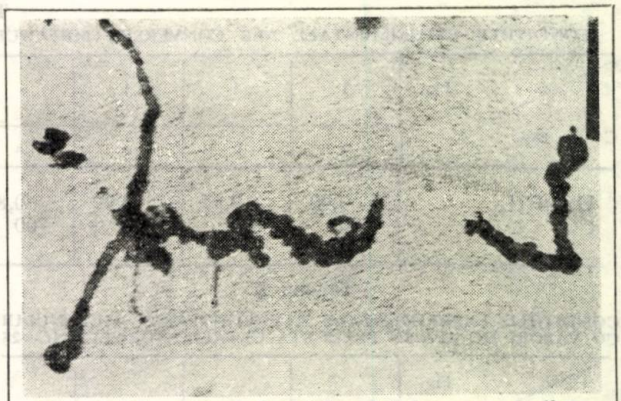


Fig. 5. Microfotografia cărbunelui depus pe catalizatorul NC-3 la 800°C şi $H_2O/CH_4 = 0,65$

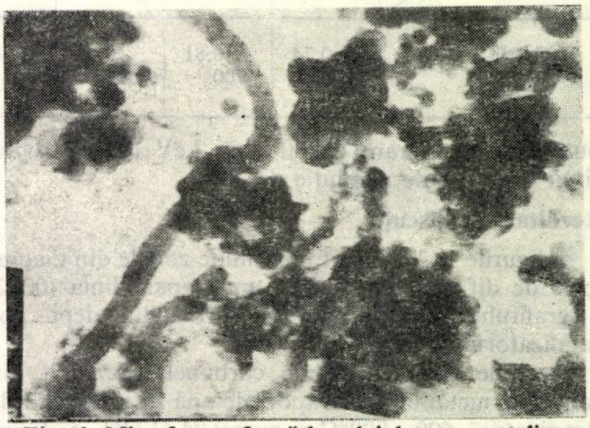


Fig. 6. Microfotografia cărbunelui depus pe catalizatorul NC-3 la 800°C şi $H_2O/CH_4 = 0,65$

Fig. 7. Microfotografia cărbunelui depus pe catalizatorul NC-3 la 700°C şi $H_2O/CH_4 = 0,81$

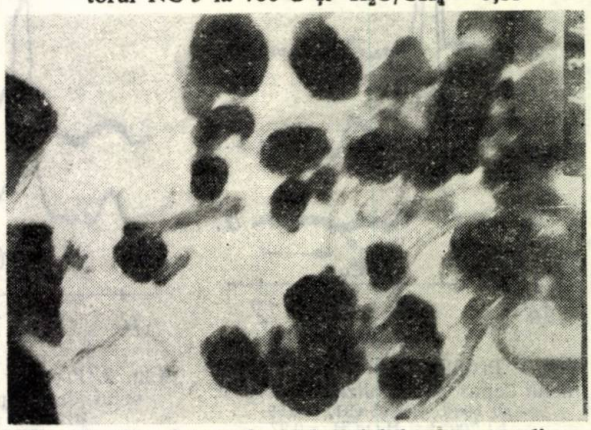


Fig. 8. Microfotografia cărbunelui depus pe catalizatorul NC-2S la 600°C şi $H_2O/CH_4 = 0,85$

Fig. 9. Microfotografia cărbunelui depus pe catalizatorul NC-2S la 700°C şi $H_2O/CH_4 = 0,81$

Fig. 10. Microfotografia cărbunelui depus pe catalizatorul NC-2S la 800°C şi $H_2O/CH_4 = 0,74$

Microfotografiile probelor catalizatorului NC-2S arată că, pentru condiţiile menţionate în tabelul 2, figurile 8—10, cărbunele s-a depus sub formă de filamente tubulare. În unele probe se observă cum capătul liber al fiecărui filament este constituit dintr-un material care prezintă o absorbţie mare a fasciculului de electroni (fig. 8).

Numeroase studii asupra depunerilor de cărbune sub formă de filamente pe nichel metalic sau catalizatori cu nichel au arătat că în capătul filamentului se află cristalita de nichel încapsulată în cărbune [7, 8, 13].

Ca şi în cazul catalizatorului NC-3, analiza prin microscopie electronică a probelor prelevate din catalizatorul NC-2S, cînd conversia s-a efectuat la 700°C şi la un raport $H_2O/CH_4 = 0,97$, nu a fost pusă în evidenţă prezenţa cărbunelui sub formă de filamente tubulare. În schimb, la raportul $H_2O/CH_4 = 0,81$ şi la temperatura de 700°C, se observă depuneri de cărbune sub formă de filamente. Se remarcă faptul că, pentru aceleaşi condiţii de desfăşurare a conversiei, depunerile de cărbune sînt foarte asemănătoare pentru cei doi catalizatori (fig. 7 şi 8).

Din compararea rezultatelor analizei probelor de catalizatori prin difracţie de raze X şi de microscopie electronică reiese faptul că, în structura cărbunelui rezultat din conversia metanului cu vapori de apă şi depus sub formă de filamente tubulare, există un grad variabil de dezordine în aşezarea atomilor de carbon.

Într-adevăr, microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluţie [7], ca şi experimentele de oxidare a depunerilor filamentoase [13] au demonstrat că structura cărbunelui din mijlocul filamentelor are caracter amorf, în timp ce atomii de carbon din pereţii exteriori sînt aşezaţi într-o reţea de tip grafit.

Concluzii

Din analiza rezultatelor experimentale prezentate se desprind cîteva concluzii de ordin practic.

Cărbunele rezultat din conversia metanului cu vapori de apă în prezenţa catalizatorului NC-3, pentru raportul $H_2O/CH_4 \approx 1$ şi temperaturi cuprinse între 600—800°C are structură grafitică (fig. 1).

Creşterea temperaturii de la 600 la 800°C, pentru raportul $H_2O/CH_4 \approx 1$, nu afectează sensibil structura cărbunelui.

Micşorarea raportului molar H_2O/CH_4 de la 0,97 la 0,81, pentru temperatura de 700°C, şi de la 0,99 la 0,65, pentru temperatura de 800°C (tabelul 1 şi 2), determină o creştere pronunţată a caracterului amorf al depunerilor de cărbune pe ambii catalizatori.

Pentru intervalul de temperatură 600—800°C şi raportul molar H_2O/CH_4 cuprins între 0,65—0,85, cărbunele rezultat din conversia metanului cu vapori de apă în prezenţa catalizatorilor NC-3 şi NC-2S se depune sub formă de filamente tubulare. Determinările au arătat totodată că, structura filamentelor prezintă un grad destul de avansat de cristalinitate asemănătoare reţelei de tip grafitic.

Pentru intervalul de temperatură 600—800°C, rolul hotărîtor în determinarea structurii cărbunelui rezultat din conversia metanului cu vapori de apă în prezenţa catalizatorului NC-3 şi NC-2S îl are raportul molar H_2O/CH_4.

Bibliografie

1. DESBYSHIRE, F. J. şi TRIMM, D. L., Carbon 13, 1975, p. 189.
2. BERNARDO, C. şi TRIMM, D. L., Carbon 14, 1976, p. 225.
3. LOBO, L. S. şi TRIMM, D. L., J. Catalysis 29, 1973, p. 15.
4. ROSTRUP — NIELSEN, J. R., J. Catalysis 27, 1972, p. 343.
5. ROSTRUP — NIELSEN, J. R., J. Catalysis 33, 1974, p. 184.
6. MOAERI, M. şi TRIMM, D. L., J. Appl. Chem. Biotechnol 26, 1976, p. 419.
7. BAKER, R. T. K. şi CHLUDZINSKI, J. J., J. Catalysis 64, 1980, p. 464
8. ROSTRUP — NIELSEN, J. R. şi TRIMM, D. L., J. Catalysis 48, 1977, p. 155.
9. RENSHAW, G. D., ROSCOE, C. şi WALKER, P. L. jr. J. Catalysis 22, 1971, p. 394.
10. DUGWALL, D. R. şi FOSTER, P. J., Carbon 11, 1973 p. 455.
11. HALL, J. W. şi RASE, H. F., Ind. and Ec. Process Design and Developm. 2, 1963, p. 25.
12. LEIBUSH, A. G., SEMENOV, V. P., KAZARNOVSKI, I. S. şi KARKHOV, N. V. Proizvodstro tehnologhiceskovo gaze dlya sinteza ammiakai metanola iz uglevodorodnih gazovih, Himia, Moskva, S.S.S.R, 1971, p. 76.
13. BAKER, R. T. K., BARBER, M. A., HARRIS, P. S., FLATES, F. S., şi WAITE, R. J., J. Catalysis 26, 1972, p. 51.
14. HALDEMAN, R. G. şi BOTLY, M. C., J. Phys. Chem. 63, 1959, p. 489.
15. * * * Joint Committee of Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, U.S.A., 1973.

Intrat în redacţie: 1. X. 1981

CONSTANTIN CALISTRU
CORNELIA LEONTE
LIVIA IFRIM
ALEXANDRU SZÉP
POMPILIU CIREBEA

Modelarea procesului de obținere a sodei calcinate în vederea determinării și micșorării coeficienților de consum

C.Z. 661.321

În lucrare se prezintă o metodă de elaborare a modelelor matematice de bilanț pe componente și faze pentru procesul tehnologic global de obținere a sodei calcinate. Metoda indică mărimile care trebuie determinate în vederea concretizării bilanțurilor teoretice și reale. În același timp cu ajutorul modelelor matematice de bilanț se pot determina coeficienții de consum reali și teoretici, precum și căile de reducere a acestora. Se prezintă în final metoda de rezolvare la calculator a modelului matematic de bilanț și modul de determinare a coeficienților de consum.

A method of elaborating the mathematical model of the components and phases balance for the overall soda ash technological process is described. The method indicates the values which must be determined for the application of the theoretical and real balances. By means of balance mathematical models, the real and theoretical consumption coefficients, as well as possible ways of reducing them can be evaluated, too. The method of solving by computer the balance mathematical model and the way to determine the consumption coefficients are presented.

В работе излагается метод разработки математических моделей баланса по компонентам и фазам общего технологического процесса получения кальцинированной соды. Метод дает параметры которые нужно определять для конкретизации теоретических и реальных балансов. Одновременно, с помощью математических моделей баланса можно оценивать реальные и теоретические расходные коэффициенты, а также пути их сокращения. В конце работы представлен метод расчета на калькуляторе математической модели баланса и способ определения расчетных коэффициентов.

În etapa actuală de dezvoltare a industriei chimice din țara noastră, un rol din ce în ce mai mare se acordă perfecționării tehnologiilor de fabricație, perfecționări ce asigură alături de creșterea calității produselor, micșorarea continuă a consumurilor specifice de materii prime, materiale și energie. Fabricarea produselor chimice de calitate superioară la o eficiență economică maximă impune tehnologilor analiza și exploatarea științifică a instalațiilor industriale [1, 2].

Pentru o astfel de conducere a proceselor industriale, în literatura de specialitate, [3—6] sînt prezentate o serie de metode menite să evidențieze continuu repartiția consumurilor de materiale și energie în diferite perioade și etape ale procesului tehnologic precum și abaterile acestora de la valorile teoretice sau cele proiectate. Una dintre aceste metode o reprezintă metoda elaborării modelelor matematice de bilanț (M.M.B). pe întreaga linie tehnologică și controlul desfășurării procesului tehnologic prin intermediul acestora [3, 4].

Prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, prof. dr. ing. CORNELIA LEONTE dr. ing. LIVIA IFRIM, ing. ALEXANDRU SZÉP și ing. POMPILIU CIREBEA, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

Această metodă constă, în esență, în stabilirea M.M.B. de masă și termic pe procese componente (P.C), pe procese tehnologice componente (P.T.C) și, în final, conectarea acestora pe fluxul tehnologic, obținîndu-se M.M.B. pe întreaga linie tehnologică. Acest model cuprinde, pe lîngă debitele inițiale de materii prime, materiale și purtători energetici, o serie de parametri ce caracterizează evoluția procesului în fiecare aparat, reactor.

Avînd în vedere complexitatea proceselor industriale, în mod obișnuit rezolvarea numerică a M.M.B. de masă pe întreaga linie necesită utilizarea mijloacelor moderne de prelucrare a informațiilor. Existența în dotarea marilor uzine chimice a calculatoarelor numerice, a calculatoarelor de proces permite stabilirea M.M.B., pe linii tehnologice, și de aici pe uzine, astfel ca aceste mijloace moderne de producție să-și aducă din plin aportul la creșterea eficienței și calității produselor fabricate.

În lucrare se prezintă un exemplu concret de aplicare a metodei M.M.B. pentru descrierea cantitativă a unui proces tehnologic complex din industria chimică anorganică, și anume industria sodei calcinate.

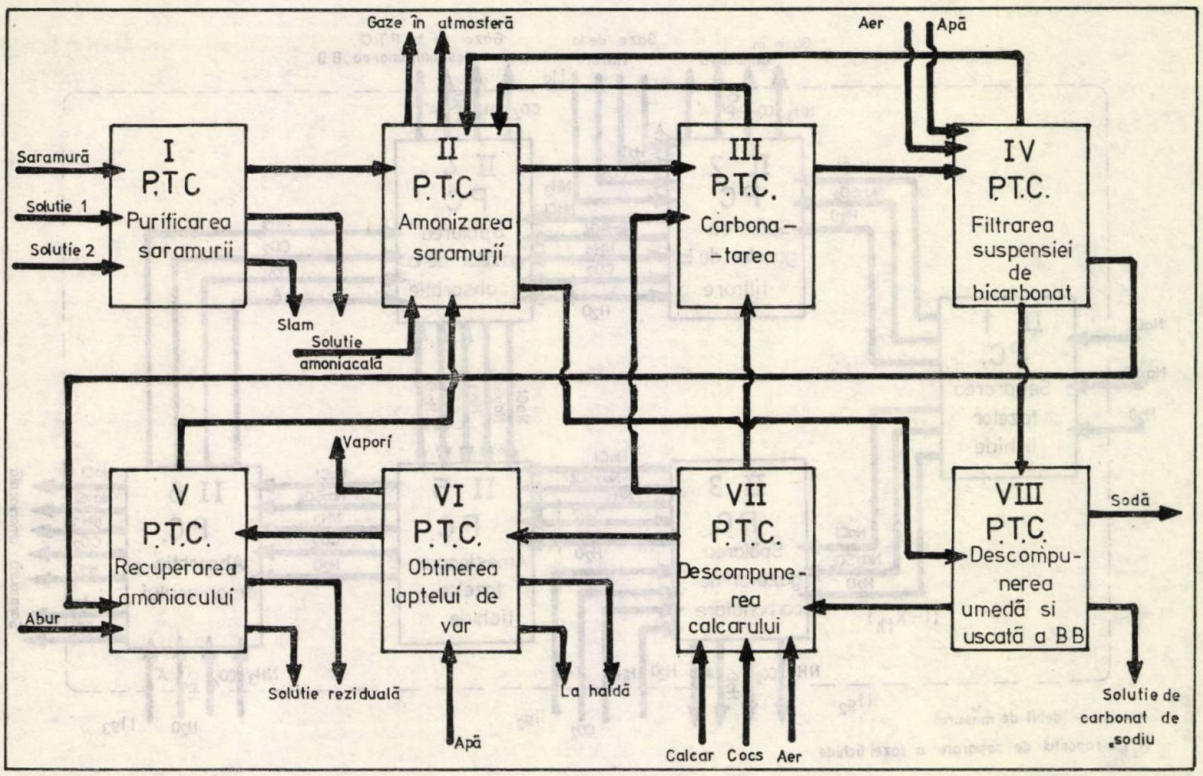


Fig. 1. Schema bloc a P.T.G. de obținere a sodei calcinate.

1. Concretizarea metodei M.M.B. la procesul tehnologic de obținere a sodei calcinate

1.1. *Stabilirea schemei bloc a P.T.G. și P.T.C.*

În scopul elaborării M.M.B. pe întreaga linie de fabricare a sodei, procesul tehnologic global s-a subîmpărțit în P.T.C: purificarea saramurii, amonizarea saramurii, carbonatarea, filtrarea suspensiei cu bicarbonat, descompunerea umedă și uscată a bicarbonatului brut, regenerarea amoniacului, descompunerea calcarului și obținerea laptelui de var, iar după această operație, fiecare P.T.C a fost divizat în P.C. În figura 1 este prezentată schema bloc a P.T.G. Pentru exemplificare în figura 2 se prezintă schema bloc a P.T.C. amonizarea saramurii.

Din schema bloc a P.T.G. se poate constata complexitatea procesului global, în care pe lîngă un număr foarte mare de componente și faze (neevidențiate din lipsă de spațiu) apar recirculări de faze multicomponente ceea ce face ca P.T.C. să aibă o interdependență destul de mare. Existența acestor recirculări de componenți și faze creează dificultăți în interconectarea M.M.B. ale P.T.C. și necesită găsirea unei strategii adecvate pentru rezolvarea numerică a M.M.B pe întreaga linie.

Din schema bloc a P.T.C. amonizarea saramurii se poate constata că și P.C. are o interdependență relativă datorită fluxurilor de lichid. Pentru a exemplifica metoda de stabilire a M.M.B. pe P.C. și P.T.C. se prezintă în continuare stabilirea M.M.B. pe P.T.C. amonizarea saramurii.

1.2. *Elaborarea M.M.B. în P.T.C. amonizarea saramurii*

Pe baza schemei bloc a P.T.G. și a schemelor P.T.C și P.C. se trece la cea de-a doua etapă a metodei, și anume la elaborarea M.M.B. pe componente și faze pentru P.C., P.T.C. și, în final, pentru P.T.G.

Această operație necesită în prima fază adoptarea unei modalități de exprimare unitară a compoziției fazelor, astfel ca la conectarea M.M.B. să se elimine necesitatea stabilirii unor relații suplimentare de legătură. În literatura de specialitate consacrată descrierii cantitative a proceselor din industria sodei [7÷15] sînt utilizate mai multe moduri de exprimare a compoziției fazelor, și anume: componenți reali, componenți fictivi sau combinat reali și fictivi.

Fiecare din aceste moduri de exprimare (utilizate mai cu seamă la descrierea cantitativă a P.T.C.) oferă posibilități largi pentru urmărirea anumitor aspecte (cercetarea echilibrului procesului, determinarea efectelor energetice etc.), dar prezintă un grad mai restrîns de generalizare pentru procesul real și mai ales pentru procesul global. Luînd în considerare necesitatea stabilirii M.M.B. de masă și termic, precum și faptul că M.M.B. va trebui să permită concretizarea atît în cazul desfășurării reale, cît și la echilibru a fiecărui P.C. din linia tehnologică, s-a ales ca mod de exprimare a compoziției în componenți reali pentru fazele gazoase și solide și componenți fictivi și reali pentru fazele lichide. Pentru a realiza compatibilitatea mărimilor pe P.T.G., s-a întocmit diagrama pe fluxuri de componente pe întreaga linie în mod similar ca și

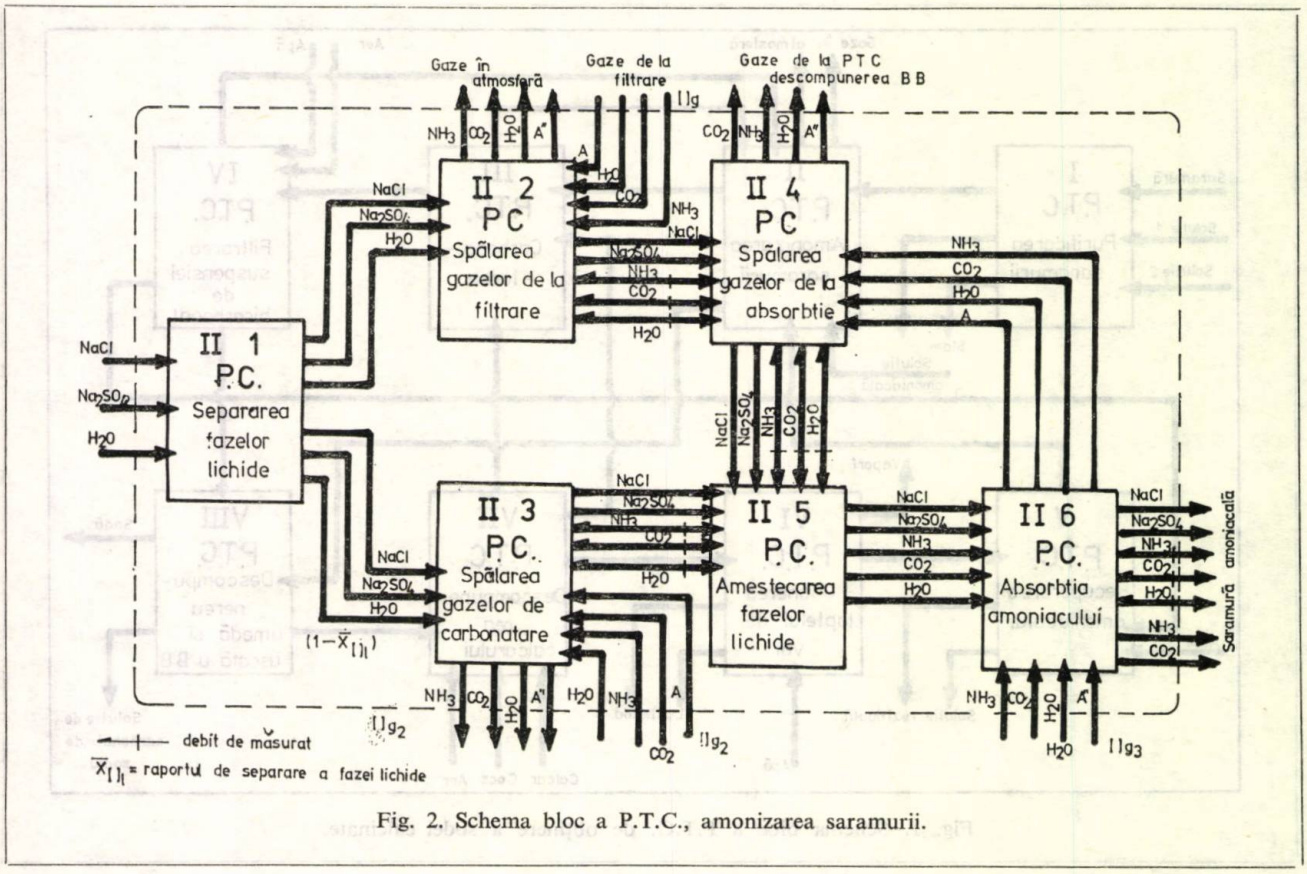


Fig. 2. Schema bloc a P.T.C., amonizarea saramurii.

în cazul P.T.C., amonizarea saramurii prezentată în figura 2.

Utilizarea unui mod unitar de prezentare a compoziţiei fazelor reactant şi produs de reacţie a permis reprezentarea simplificată a mecanismelor macrocinetice a proceselor fizice, chimice şi mecanice din linia tehnologică, precum şi evidenţierea mai sugestivă a parametrilor ce trebuie determinaţi în vederea concretizării modelelor; odată stabilită modalitatea de exprimare a compoziţiei se trece la cea de-a doua fază, şi anume la stabilirea M.M.B. pe P.C. În acest scop, pentru fiecare P.C. se stabilesc ecuaţia caracteristică şi procesele elementare independente. Pe baza acestora şi a definiţiei gradelor de transformare se elaborează M.M.B. primare, iar în etapa ulterioară, pe baza relaţiilor de transformare, se elaborează M.M.B., secundar. După stabilirea M.M.B. pe P.C. se conectează pe baza fluxului de materiale ce leagă P.C., ştiind că mărimile de intrare într-un proces reprezintă mărimile de ieşire din procesul anterior.

Astfel se obţine în final M.M.B. al P.T.C. care cuprinde două tipuri de mărimi: parametrii ce trebuie determinaţi la fiecare P.C. şi mărimile de intrare în P.T.C. (debite de materiale de compoziţie cunoscută fie din măsurători fie din proiect, precum şi debite de materiale calculate pe baza M.M.B. ale P.T.C. anterioare).

După cum se constată din schema bloc a P.T.C., amonizarea saramurii (fig. 2), acesta este compus din 6 P.C. notate II-1 . . . 6. Pentru fiecare P.C. în parte s-a stabilit mecanismul macrocinetic (tabelul 1) iar pe baza acestora, M.M.B. După cum se constată din datele prezentate în tabelul 1, procesele componente (II 1 . . . II 6) pot fi descrise printr-un M.M.B. unic stabilit pentru P.C. absorbţia amoniacului (II 6), concretizările făcîndu-se la legarea pe flux a M.M.B. pe P.C. (II 1 . . . 6).

În tabelele 2 şi 3 se prezintă M.M.B. primar şi secundar pentru cazul general al P.C. absorbţia amoniacului, caz în care saramura iniţială conţine amoniac şi bioxid de carbon, iar în proces se desfăşoară toate cele trei procese elementare.

Ecuaţiile prezentate în tabelele 2 şi 3 au ca variabile independente fie grade de transformare ($\eta_{HN_3[\,]_g}$; $\eta_{CO_2[\,]_g}$; $\eta_{H_2O[\,]_g}$) fie concentraţii ($\bar{x}_{NH_3[\,]_l}$; $\bar{x}_{CO_2[\,]_l}$; $\bar{x}_{H_2O[\,]_l}$).

Pentru stabilirea M.M.B. pentru P.T.C. amonizarea saramurii M.M.B., pe P.C., s-au conectat pe fluxul fazei lichide. Astfel s-a obţinut M.M.B. prezentat în tabelul 4.

Ecuaţiile prezentate în tabelul 4 conţin mărimile ce caracterizează evoluţia procesului în cadrul fiecărui P.C. şi a P.T.C. M.M.B. pe P.T.C. amonizarea saramurii cuprinde un număr relativ mic de mărimi ce trebuie măsurate. Rezolvarea modelului necesită însă cunoaşterea tuturor fluxurilor de intrare în proces simbolizate cu indice (0), ceea ce implică stabilirea şi rezolvarea în prealabil a M.M.B. a celorlalte P.T.C. interconectate.

1. 3. *Elaborarea M.M.B. pe P.T.G.*

În continuare, pentru elaborarea M.M.B. pe celelalte P.T.C., se efectuează aceleaşi operaţii, se parcurg aceleaşi faze. În final aceste M.M.B., pe P.T.C. se conectează pe fluxul fazei lichide şi se

Tabelul 1

MECANISMUL MACROCINETIC AL P.C. DIN CADRUL P.T.C AMONIZAREA SARAMURII

Procesul component	Ecuația caracteristică, procese elementare independente
Separarea fazei lichide	$[NaCl + Na_2SO_4 + H_2O]_1 \rightarrow [NaCl + Na_2SO_4 + H_2O]_{1_1} + [NaCl + Na_2SO_4 + H_2O]_{1_2}$
Spălarea gazelor de la filtre	$[NaCl + Na_2SO_4 + H_2O]_{1_1} + [NH_3 + CO_2 + H_2O + A'']_g \longrightarrow [NaCl + Na_2SO_4 + NH_3 + CO_2 + H_2O]_{1_1} + [CO_2 + NH_3 + H_2O + A'']_g$ $NH_{3[\,]_g} \longrightarrow NH_{3[\,]_1}$ $CO_{2[\,]_g} \longrightarrow CO_{2[\,]_1}$
Spălarea gazelor de la carbonatare	$[NaCl + Na_2SO_4 + H_2O]_{1_2} + [NH_3 + CO_2 + H_2O + A'']_g \longrightarrow [NaCl + Na_2SO_4 + NH_3 + CO_2 + H_2O]_{1_2} + [CO_2 + NH_3 + H_2O + A'']_g$ $NH_{3[\,]_g} \longrightarrow NH_{3[\,]_1}$ $CO_{2[\,]_g} \longrightarrow CO_{2[\,]_1}$
Spălarea gazelor de la absorbție	$[NaCl + Na_2SO_4 + NH_3 + CO_2 + H_2O]_{1_1} + [NH_3 + CO_2 + H_2O + A'']_g \longrightarrow [NaCl + Na_2SO_4 + NH_3 + CO_2 + H_2O]_{1_1} + [NH_3 + CO_2 + H_2O + A'']_g$ $NH_{3[\,]_g} \longrightarrow NH_{3[\,]_1}$ $CO_{2[\,]_g} \longrightarrow CO_{2[\,]_1}$ $H_2O_{[\,]_g} \longrightarrow H_2O_{[\,]_1}$
Amestecarea fazelor lichide	$[NaCl + Na_2SO_4 + NH_3 + H_2O + CO_2]_{1_1} + [NaCl + Na_2SO_4 + NH_3 + CO_2 + H_2O]_{1_2} \longrightarrow [NaCl + Na_2SO_4 + NH_3 + CO_2 + H_2O]_1$
Absorbția amoniacului	$[NaCl + Na_2SO_4 + CO_2 + NH_3 + H_2O]_1 + [NH_3 + CO_2 + H_2O + A'']_g \longrightarrow [NaCl + Na_2SO_4 + NH_3 + CO_2 + H_2O]_1 + [NH_3 + CO_2 + H_2O + A'']_g$ $NH_{3[\,]_g} \longrightarrow NH_{3[\,]_1}$ $CO_{2[\,]_g} \longrightarrow CO_{2[\,]_1}$ $H_2O_{[\,]_g} \longrightarrow H_2O_{[\,]_l}$

Tabelul 2

MODELUL MATEMATIC DE BILANȚ PRIMAR AL P.C, ABSORBȚIA AMONIACULUI

Faza	Component	Ecuații de bilanț
Lichidă	$NaCl$	$m_{NaCl_{[\,]_1}} = m^0_{NaCl_{[\,]_1}}$
	Na_2SO_4	$m_{Na_2SO_{4[\,]_1}} = m^0_{Na_2SO_{4[\,]_1}}$
	NH_3	$m_{NH_{3[\,]_1}} = m^0_{NH_{3[\,]_1}} + m^0_{[\,]_g} \bar{x}^0_{NH_{3[\,]_g}} \eta_{NH_{3[\,]_g}}$
	CO_2	$m_{CO_{2[\,]_1}} = m^0_{CO_{2[\,]_1}} + m^0_{[\,]_g} \bar{x}^0_{CO_{2[\,]_g}} \eta_{CO_{2[\,]_g}}$
	H_2O	$m_{H_2O_{[\,]_1}} = m^0_{H_2O_{[\,]_1}} + m^0_{[\,]_g} \bar{x}^0_{H_2O_{[\,]_g}} \eta_{H_2O_{[\,]_g}}$
	Total	$m_{[\,]_1} = m^0_{[\,]_1} + m^0_{[\,]_g} (\bar{x}^0_{NH_{3[\,]_g}} \eta_{NH_{3[\,]_g}} + \bar{x}^0_{CO_{2[\,]_g}} \eta_{CO_{2[\,]_g}} + \bar{x}^0_{H_2O_{[\,]_g}} \eta_{H_2O_{[\,]_g}})$
Gazoasă	NH_3	$m_{NH_{3[\,]_g}} = m^0_{[\,]_g} \bar{x}^0_{NH_{3[\,]_g}} (1 - \eta_{NH_{3[\,]_g}})$
	CO_2	$m_{CO_{2[\,]_g}} = m^0_{[\,]_g} \bar{x}^0_{CO_{2[\,]_g}} (1 - \eta_{CO_{2[\,]_g}})$
	H_2O	$m_{H_2O_{[\,]_g}} = m^0_{[\,]_g} \bar{x}^0_{H_2O_{[\,]_g}} (1 - \eta_{H_2O_{[\,]_g}})$
	A''	$m_{A''_{[\,]_g}} = m^0_{A''_{[\,]_g}}$
	Total	$m_{[\,]_g} = m^0_{[\,]_g} (1 - \bar{x}^0_{NH_{3[\,]_g}} \eta_{NH_{3[\,]_g}} - \bar{x}^0_{CO_{2[\,]_g}} \eta_{CO_{2[\,]_g}} - \bar{x}^0_{H_2O_{[\,]_g}} \eta_{H_2O_{[\,]_g}})$

Tabelul 3

MODELUL MATEMATIC DE BILANȚ SECUNDAR AL P.C., ABSORBȚIA AMONIACULUI.

Faza	Component	Ecuații de bilanț
Lichidă	NaCl	$m_{NaCl[\,]_l} = m^0_{[\,]_l}\,\bar{x}^0_{NaCl[\,]_l}$
	Na_2SO_4	$m_{Na_2SO_4[\,]_l} = m^0_{[\,]_l}\,\bar{x}^0_{Na_2SO_4[\,]_l}$
	NH_3	$m_{NH_3[\,]_l} = m_{[\,]_l}\cdot\bar{x}_{NH_3[\,]_l}$
	CO_2	$m_{CO_2[\,]_l} = m_{[\,]_l}\cdot\bar{x}_{CO_2[\,]_l}$
	H_2O	$m_{H_2O[\,]_l} = m_{[\,]_l}\cdot\bar{x}_{H_2O[\,]_l}$
	Total	$m_{[\,]_l} = m^0_{[\,]_l}\left(1-\bar{x}^0_{CO_2[\,]_l}-\bar{x}^0_{NH_3[\,]_l}-\bar{x}^0_{H_2O[\,]_l}\right)\Big/\left(1-\bar{x}_{NH_3[\,]_l}-\bar{x}_{CO_2[\,]_l}-\bar{x}_{H_2O[\,]_l}\right)$
Gazoasă	CO_2	$m_{CO_2[\,]_g} = m^0_{[\,]_g}\,\bar{x}^0_{CO_2[\,]_g} + m^0_{[\,]_l}\,\bar{x}^0_{CO_2[\,]_l} - m_{[\,]_l}\,\bar{x}_{CO_2[\,]_l}$
	NH_3	$m_{NH_3[\,]_g} = m^0_{[\,]_g}\,\bar{x}^0_{NH_3[\,]_g} + m^0_{[\,]_l}\,\bar{x}^0_{NH_3[\,]_l} - m_{[\,]_l}\,\bar{x}_{NH_3[\,]_l}$
	H_2O	$m_{H_2O[\,]_g} = m^0_{[\,]_g}\,\bar{x}^0_{H_2O[\,]_g} + m^0_{[\,]_l}\,\bar{x}^0_{H_2O[\,]_l} - m_{[\,]_l}\,\bar{x}_{H_2O[\,]_l}$
	A''	$m_{A''[\,]_g} = m^0_{A''[\,]_g}$
	Total	$m_{[\,]_g} = m^0_{[\,]_g} + m^0_{[\,]_l}\left(1-\bar{x}^0_{NaCl[\,]_l}-\bar{x}^0_{Na_2SO_4[\,]_l}\right) - m_{[\,]_l}\left(1-\bar{x}_{NaCl[\,]_l}-\bar{x}_{Na_2SO_4[\,]_l}\right)$

compatibilizează și pe fluxurile de gaze și solide rezultînd M.M.B. pe procesul global. Acest M.M.B. conține ca mărimi cunoscute debitele de materii prime și materiale, iar necunoscute (variabile) un număr de 105 parametri. Aceste mărimi concretizate fie pe baza analizei desfășurării la echilibru a P.C. fie prin efectuarea de măsurători în instalația industrială permit rezolvarea modelului.

Se subliniază că în stabilirea M.M.B. pe P.C., P.T.C., și în final pe P.T.G. se stabilesc și mărimile care trebuie determinate sau măsurate în instalația industrială. Astfel se obține un număr bine fundamentat de parametri a căror măsurare, în cazul analizei desfășurării reale a proceselor în instalațiile industriale, devine obligatorie.

Ținînd cont de complexitatea procesului tehnologic al liniei de fabricare a sodei reflectat și în M.M.B., rezolvarea M.M.B. pe P.T.G., este impusă de analiza P.C. și P.T.C. pe baza M.M.B. a acestora.

Deci, rezolvarea M.M.B. pe P.T.G. permite cunoașterea debitelor de faze și component care părăsesc instalația și, totodată, oferă datele necesare rezolvării M.M.B. pe P.T.C. și P.C. Se subliniază de asemenea că M.M.B. atît pe P.T.C., cît și pe P.T.G. selectează mărimile măsurate în sensul că mărimile eronate sînt eliminate deoarece acestea nu verifică ecuațiile stabilite. Avînd în vedere acest aspect, este necesar ca datele măsurate să fie prelucrate în prealabil, astfel ca rezolvarea să se facă cu mărimi reprezentative și nu cu mărimi de moment ce pot fi de multe ori nereprezentative pentru desfășurarea în regim staționar a proceselor.

2. Coeficienți de consum

În afară de performanțele amintite, pe baza M.M.B. al P.T.G. se pot elabora și relațiile de calcul a consumurilor specifice de materii prime și materiale. În cele ce urmează se prezintă relațiile de calcul a coeficienților de consum a principalelor materii prime, relații stabilite pe baza M.M B. pe P.T.G.

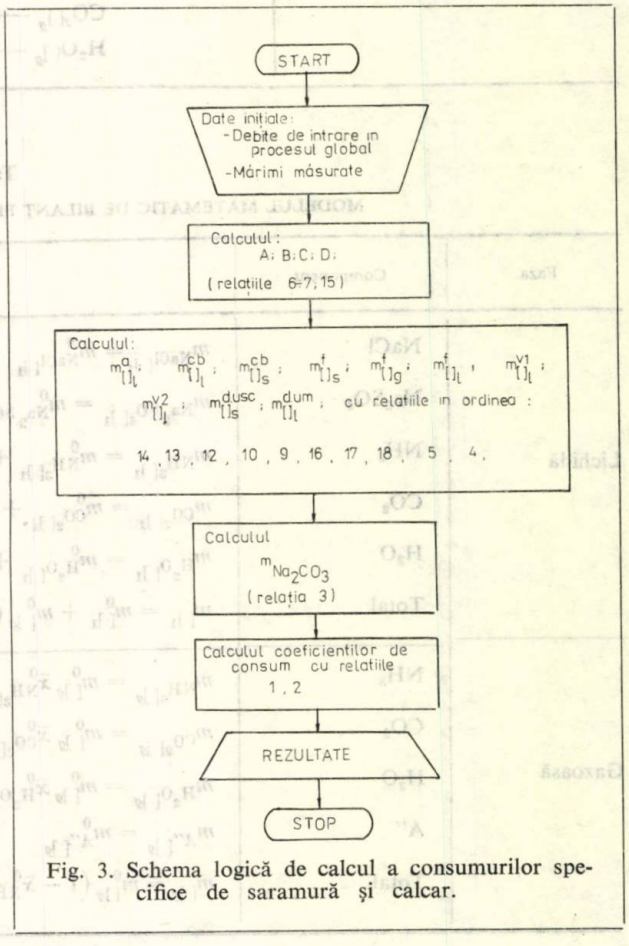


Fig. 3. Schema logică de calcul a consumurilor specifice de saramură și calcar.

Tabelul 4

MODELUL MATEMATIC DE BILANȚ A P.T.C. AMONIZAREA SARAMURII

Faza	Componenți	Ecuații de bilanț
Lichidă	$NaCl$	$m_{NaCl[]_1} = m^0_{[]_1}\,\bar{x}^0_{NaCl[]_1}$
	Na_2SO_4	$m_{Na_2SO_4[]_1} = m^0_{[]_1}\,\bar{x}^0_{Na_2SO_4[]_1}$
	CO_2	$m_{CO_2[]_1} = m_{[]_1}\,\bar{x}_{CO_2[]_1}$
	NH_3	$m_{NH_3[]_1} = m_{[]_1}\,\bar{x}_{NH_3[]_1}$
	H_2O	$m_{H_2O[]_1} = m_{[]_1}\,\bar{x}_{H_2O[]_1}$
	Total	$m_{[]_1} = m^0_{[]_1}\left(\bar{x}^0_{NaCl[]_1} + \bar{x}^0_{Na_2SO_4[]_1}\right)/\left(1 - \bar{x}_{NH_3[]_1} - \bar{x}_{CO_2[]_1} - \bar{x}_{H_2O[]_1}\right)$
Gazoasă 1	NH_3	$m_{NH_3[]g_1} = m^0_{[]g_1}\,\bar{x}^0_{NH_3[]g_1} - \dot{\bar{x}}^1_{[]_1}\cdot m^0_{[]_1}\,\bar{x}^f_{NH_3[]_1}/\left(1 - \bar{x}^f_{NH_3[]_1} - \bar{x}^f_{CO_2[]_1}\right)$
	CO_2	$m_{CO_2[]g_1} = m^0_{[]g_1}\,\bar{x}^0_{CO_2[]g_1} - \bar{x}^1_{[]_1}\cdot m^0_{[]_1}\,\bar{x}^f_{CO_2[]_1}/\left(1 - \bar{x}^f_{NH_3[]_1} - \bar{x}^f_{CO_2[]_1}\right)$
	A''	$m_{A''[]g_1} = m^0_{[]g_1}\,\bar{x}^0_{A''[]g_1}$
	Total	$m_{[]g_1} = m^0_{[]g_1} - \dot{\bar{x}}^1_{[]_1}\,m^0_{[]_1}\left(\bar{x}^f_{NH_3[]_1} + \bar{x}^f_{CO_2[]_1}\right)/\left(1 - \bar{x}^f_{NH_3[]_1} - \bar{x}^f_{CO_2[]_1}\right)$
Gazoasă 2	NH_3	$m_{NH_3[]g_2} = m^0_{[]g_2}\,\bar{x}^0_{NH_3[]g_2} - \left(1 - \dot{\bar{x}}^1_{[]_1}\right)m^0_{[]_1}\,\bar{x}^c_{NH_3[]_1}/\left(1 - \bar{x}^c_{NH_3[]_1} - \bar{x}^c_{CO_2[]_1}\right)$
	CO_2	$m^{CO_2[]g_2} = m^0_{[]g_2}\,\bar{x}^0_{CO_2[]g_2} - \left(1 - \dot{\bar{x}}^1_{[]_1}\right)m^0_{[]_1}\,\bar{x}^c_{CO_2[]_1}/\left(1 - \bar{x}^c_{CO_2[]_1} - \bar{x}^c_{NH_3[]_1}\right)$
	A''	$m_{A''[]g_2} = m^0_{[]g_2}\,\bar{x}^0_{A''[]g_2}$
	Total	$m_{[]g_2} = m^0_{[]g_2} - \left(1 - \dot{\bar{x}}^1_{[]_1}\right)m^0_{[]_1}\left(\bar{x}^c_{NH_3[]_1} + \bar{x}^c_{CO_2[]_1}\right)/\left(1 - \bar{x}^c_{NH_3[]_1} - \bar{x}^c_{CO_2[]_1}\right)$
Gazoasă 3	NH_3	$m_{NH_3[]g_3} = m^0_{[]g_3}\,\bar{x}^0_{NH_3[]g_3} + m^0_{[]_l}\cdot A - m_{[]_1}\,\bar{x}_{NH_3[]_1} + m^0_{[]_{1_1}}\,\bar{x}^0_{NH_3[]_{1_1}}$
	CO_2	$m_{CO_2[]g_3} = m^0_{[]g_3}\,\bar{x}^0_{CO_2[]g_3} + m^0_{[]_l}\cdot B - m_{[]_1}\,\bar{x}_{CO_2[]_1}$
	H_2O	$m_{H_2O[]g_3} = m^0_{[]g_3}\,\bar{x}^0_{H_2O[]g_3} + m^0_{[]_1}\,\bar{x}^0_{H_2O[]_1} - m_{[]_1}\,\bar{x}_{H_2O[]_1} + m^0_{[]_{1_1}}\left(1 - \bar{x}^0_{NH_3[]_{1_1}}\right)$
	A''	$m_{A''[]g_3} = m^0_{[]g_3}\,\bar{x}^0_{A''[]g_3}$
	Total	$m_{[]g_3} = m^0_{[]g_3} + m^0_{[]_1}(A + B) - m_{[]_1}\left(\bar{x}_{NH_3[]_1} + \bar{x}_{CO_2[]_1} + \bar{x}_{H_2O[]_1}\right) + m^0_{[]_{1_1}}$
		$A = \dfrac{\dot{\bar{x}}^1_{[]_1}\cdot x^f_{NH_3[]_1}}{1 - \bar{x}^f_{NH_3[]_1} - \bar{x}^f_{CO_2[]_1}} + \dfrac{\left(1 - \dot{\bar{x}}^1_{[]_1}\right)\bar{x}^c_{NH_3[]_1}}{1 - \bar{x}^c_{NH_3[]_1} - \bar{x}^c_{CO_2[]_1}}$
		$B = \dfrac{\dot{\bar{x}}^1_{[]_1}\,\bar{x}^f_{CO_2[]_1}}{1 - \bar{x}^f_{NH_3[]_1} - \bar{x}^f_{CO_2[]_1}} + \dfrac{\left(1 - \dot{\bar{x}}^1_{[]_1}\right)\bar{x}^c_{CO_2[]_1}}{1 - \bar{x}^c_{NH_3[]_1} - \bar{x}^c_{CO_2[]_1}}$

Tabelul 5

MODELUL MATEMATIC DE CALCUL A COEFICIENȚILOR DE CONSUM

3 $$m_{Na_2CO_3} = m^{d.use}_{[\,]s} \cdot \bar{x}^{d.use}_{Na_2CO_3[\,]s} + m^{d.um}_{[\,]_1} \cdot \bar{x}^{d.um}_{Na_2CO_3[\,]_1}$$

4 $$m^{d.use}_{[\,]s} = \frac{\dot{\bar{x}}^{f}_{[\,]s} \cdot m^{f}_{[\,]s}\left[1 + 0{,}585\,\bar{x}^{f}_{Na_2CO_3[\,]s} - 1{,}477 \cdot \bar{x}^{f}_{NH_4Cl[\,]s} - \bar{x}^{f}_{H_2O[\,]s}\right]}{1 + 0{,}585\,\bar{x}^{d.use}_{Na_2CO_3[\,]s} - 1{,}477 \cdot \bar{x}^{d.use}_{NH_4Cl[\,]s} - \bar{x}^{d.use}_{H_2O[\,]s}}$$

5 $$m^{d.um}_{[\,]_1} = \frac{\left(1 - \dot{\bar{x}}^{f}_{[\,]s}\right) m^{f}_{[\,]s}\left[1 + 0{,}585\,\bar{x}^{f}_{Na_2CO_3[\,]s} - 1{,}477 \cdot \bar{x}^{f}_{NH_4Cl[\,]s} - \bar{x}^{f}_{H_2O[\,]s}\right]}{1{,}585 \cdot \bar{x}^{d.um}_{Na_2CO_3[\,]_1} - 0{,}477 \cdot \bar{x}^{d.um}_{NH_4Cl[\,]_1} + \bar{x}^{d.um}_{NaHCO_3[\,]_1} + \bar{x}^{d.um}_{NaCl[\,]_1} + \bar{x}^{d.um}_{Na_2SO_4[\,]_1}}$$

6 $$B = \bar{x}^{cb}_{NH_3[\,]_1} + \bar{x}^{cb}_{CO_2[\,]_1} + \bar{x}^{cb}_{H_2O[\,]_1}$$

7 $$C = \bar{x}^{f}_{NaHCO_3[\,]_1} + \bar{x}^{f}_{Na_2CO_3[\,]_1} + \bar{x}^{f}_{NaCl[\,]_1} + \bar{x}^{f}_{NH_4Cl[\,]_1} + \bar{x}^{f}_{Na_2SO_4[\,]_1}$$

8 $$D = \bar{x}^{f}_{NH_3[\,]g} + \bar{x}^{f}_{CO_2[\,]g} + \bar{x}^{f}_{H_2O[\,]g}$$

9 $$m^{f}_{[\,]g} = \frac{m^{0}_{A''[\,]g}}{1 - D}$$

10 $$m^{f}_{[\,]s} = \frac{\left[m^{cb}_{[\,]s} + m^{cb}_{[\,]_1}(1 - B)(1 - C) - m^{0f}_{H_2O[\,]_{1_1}} + m^{cb}_{[\,]_1} \cdot B - m^{f}_{[\,]g} \cdot D\right] \cdot C}{1 - X^{f}_{H_2O_s} - C}$$

11 $$m^{cb}_{[\,]_1} = \frac{m^{a}_{[\,]_1}\left[1{,}145\left(1 - \bar{x}^{a}_{NH_3[\,]_1} - \bar{x}^{a}_{CO_2[\,]_1}\right) - 1{,}145\left(1 - \bar{x}^{dez}_{CO_2[\,]_1} - \bar{x}^{dez}_{NH_3[\,]_1}\right)\frac{\bar{x}^{a}_{Cl^{\,t}[\,]_1}}{\bar{x}^{dez}_{Cl^{\,t}[\,]_1}}\right]}{1 - \bar{x}^{cb}_{CO_2[\,]_1} - \bar{x}^{cb}_{NH_3[\,]_1} - \bar{x}^{cb}_{NaHCO_3[\,]_1} - 1{,}1698 \cdot \bar{x}^{cb}_{Na_2CO_3[\,]_1} + 0{,}43 \cdot \bar{x}^{cb}_{NH_4Cl[\,]_1}}$$

12 $$m^{cb}_{[\,]s} = m^{cb}_{NaHCO_3[\,]s} = m^{cb}_{[\,]_1}\left(1{,}57 \cdot \bar{x}^{cb}_{NH_4Cl[\,]_1} - 1{,}585 \cdot \bar{x}^{cb}_{Na_2CO_3[\,]_1} - \bar{x}^{cb}_{NaHCO_3[\,]_1}\right)$$

13 $$m^{a}_{[\,]_1} = \frac{m^{P}_{[\,]_1}\left(\bar{x}^{P}_{NaCl[\,]_1} + \bar{x}^{P}_{Na_2SO_4[\,]_1}\right)}{1 - \bar{x}^{a}_{NH_3[\,]_1} - \bar{x}^{a}_{CO_2[\,]_1} - \bar{x}^{a}_{H_2O[\,]_1}}$$

14 $$m^{0}_{[\,]_{1_1}} = \frac{m^{P}_{[\,]_1}}{A - \dot{\bar{x}}_{[\,]_1}\left(0{,}7353\,\bar{x}^{0}_{CaSO_4[\,]_{1_1}} + 0{,}6117\,\bar{x}^{0}_{MgCl_2[\,]_{1_1}}\right)}$$

15 $$A = 1 + 0{,}2315\,\bar{x}^{0}_{MgCl_2[\,]_{1_1}} + 0{,}44\,\bar{x}^{0}_{CaSO_4[\,]_{1_1}} + \dot{\bar{x}}_{[\,]_{1_2}}\left(1 - \bar{x}^{0}_{Na_2CO_3[\,]_{1_2}}\right) + \dot{\bar{x}}_{[\,]_{1_3}}\left(1 - \bar{x}^{0}_{NaOH_{[\,]_{1_3}}}\right)$$

16 $$m^{f}_{[\,]_1} = \frac{m^{0f}_{H_2O[\,]_1} + m^{cb}_{[\,]_1} \cdot B - m^{f}_{[\,]s} \cdot \bar{x}^{f}_{H_2O[\,]s} - m^{f}_{[\,]g} \cdot D}{1 - C}$$

17 $$m^{r_1}_{[\,]_1} = \frac{m^{f}_{[\,]_1}\left(\bar{x}^{f}_{NH_4Cl[\,]_1} + \bar{x}^{f}_{Na_2SO_4[\,]_1} + \bar{x}^{f}_{NaCl[\,]_1} + 0{,}06\,\bar{x}^{f}_{NaHCO_3[\,]_1}\right)}{1 - \bar{x}^{1}_{NH_3[\,]_1} - \bar{x}^{1}_{CO_2[\,]_1} - \bar{x}^{1}_{H_2O[\,]_1}}$$

18 $$m^{r_2}_{[\,]_1} = \frac{m^{0}_{[\,]_{1_4}}\left(\bar{x}^{0}_{Ca(OH)_2[\,]_{1_4}} + \bar{x}^{0}_{A''[\,]_{1_4}}\right) + m^{f}_{[\,]_1}\,\bar{x}^{f}_{Na_2SO_4[\,]_1} + m^{r_1}_{[\,]_1}\left(0{,}346 + \bar{x}^{1}_{NH_4Cl[\,]_1} + \bar{x}^{1}_{NaCl[\,]_l} + 0{,}59\,\bar{x}^{1}_{CO_2[\,]_1}\right)}{1 - 0{,}654\,\bar{x}^{2}_{NH_4Cl[\,]_1} - \bar{x}^{2}_{NH_3[\,]_1} - \bar{x}^{2}_{H_2O[\,]_1}}$$

Astfel, pentru consumul specific de saramură şi calcar se utilizează relaţiile:

$$c^0_{s_{[\,]l_1}} = \frac{m^0_{[\,]l_1}}{m_{Na_2CO_3}} \quad [t \text{ saramură} / t \text{ } Na_2CO_3] \qquad (1)$$

$$c^0_{s_{calcar}} = \frac{m^f_{[\,]g}\,\bar{x}^f_{CO_2[\,]g} + m^c_{[\,]g}\,\bar{x}^c_{CO_2[\,]g} + m^{r_1}_{[\,]l}\,\bar{x}^{r_1}_{CO_2[\,]l} + m^{d.usc}_{[\,]s}\,\bar{x}^{d.usc}_{CO_2[\,]s} + m^{d.um}_{[\,]l}\,\bar{x}^{d.um}_{CO_2[\,]l}}{\bar{x}^0_{CaCO_3[\,]s} \cdot m_{Na_2CO_3}} \times 2.27 \qquad (2)$$

entru Pcalculul mărimilor ce intervin în relaţiile 1 şi 2 se utilizează relaţiile 3—18 prezentate în tabelul 5.

Din relaţiile de calcul a celor doi coeficienţi de consum se poate observa că aceştia, la rîndul lor, conţin un număr mare de variabile, ceea ce necesită utilizarea calculatorului la determinarea coeficienţilor de consum, şi de această dată, rezolvarea se efectuează după o anumită strategie, şi anume: se rezolvă modelul matematic de bilanţ pe procesul global şi apoi cu mărimile obţinute se calculează consumurile, fie se rezolvă aceste ecuaţii în ordinea.

$$(6 \div 8{,}10;\quad 14 \rightarrow 9;\quad 18 \div 16;\quad 5 \rightarrow 1)$$

Schema logică de rezolvare a celor 18 ecuaţii este prezentată în figura 3.

3. Concluzii

În cadrul lucrării se prezintă o metodă de elaborare a modelelor matematice de bilanţ pe componente şi faze în cadrul liniei tehnologice de obţinere a sodei amoniacale. În acest cadru, pe baza schemei bloc, se evidenţiază P.T.C. şi P.C. ale procesului global. În continuare se prezintă metodica elaborării modelelor matematice de bilanţ la nivelul P.C., P.T.C. şi a P.T.G. Se indică şi metoda de stabilire şi rezolvare a coeficienţilor de consum de materii prime şi materiale.

Metoda propusă permite determinarea şi controlul coeficienţilor de consum de materii prime şi constituie un instrument eficace în analiza şi conducerea ştiinţifică a procesului de fabricaţie.

Notaţii

$m_{Ai[\,]p}$ — masa componentului A_i din faza p (l, s, g)
$X_{Ai[\,]p}$ — fracţia masică a componentului A_i din faza p. (l, s, g)
$\dot{x}_{,[\,]p}$ — raportul maselor fazelor p (l, s, g)
$m_{[\,]p}$ — masa fazei p (l, s, g)
[] — simbolul fazei
l, s, g — lichid, solid, gaz
o — condiţii iniţiale (intrare)
a — simbolizare P.T.C. — absorbţia amoniacului
c — simbolizare P.C. — spălarea gazelor de la carbonatare
f — simbolizarea P.C. — filtrarea suspensiei de bicarbonat
r_1 — simbolizarea P.C. — recuperarea amoniacului liber şi slab legat
$d.usc.$ — simbolizarea P.C. — descompunerea uscată a B.B.
$d.um.$ — simbolizarea P.T.C. — descompunerea umedă a bicarbonatului brut (B.B.)
cb — simbolizarea P.T.C. — carbonatare
p — simbolizarea P.T.C. — purificarea saramurii
l_1 — saramura brută
l_2 — soluţie de purificare cu Na_2CO_3
l_3 — soluţie de purificare cu NaOH
l_4 — lapte de var
r_2 — simbolizarea P.C. — recuperarea amoniacului legat
A'' — inerte.

Bibliografie

1. CEAUŞESCU, N., Cuvîntare la Consfătuirea de lucru de la C.C. al P.C.R. din 28 septembrie 1978, Ed. Politică, Bucureşti, 1978.
2. CEAUŞESCU, N., Raport la cel de-al XII-lea Congres al P.C.R. Ed. Politică, Bucureşti, 1978.
3. CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEANU, I. Buletinul I. P. Iaşi XXVI (XXX) Fasc. 3—4, 1980, p. 87.
4. CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEANU I, Rev. chim. **30** 1980, nr. 9, p. 864.
5. BOX, G., DROPER, N., EVOP Operarea evolutivă (trad. l. engleză) Ed. tehnică Bucureşti, 1975.
6. BADEA, L. Modelarea bilanţurilor de materiale a schemelor complexe, Ed. tehnică, Bucureşti, 1978
7. CALISTRU, C., LEONTE C. Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1972.
8. CALISTRU, C. ş.a. Bul. celui de-al II-lea Simpozion de ingineria roceselor chimice, Piatra Neamţ, oct. 1978.
9. SZÉP, Al., CALISTRU, C, LEONTE, C, BALASANIAN, I. Buletinul celui de-al II-lea Simpozion de ingineria proceselor chimice, Piatra Neamţ, octombrie, 1978.
10. IFRIM, L, SZÉP, AL. BALASANIAN, I, CALISTRU, C,, LUP, A. Bul. celui de-al II-lea Simpozion de ingineria proceselor chimice, Piatra Neamţ, oct. 1978.
11. RITTER, ST., Rev. chim, 1977, **28**, nr. 4, p. 348.
12. CALISTRU, C., LEONTE, C., IFRIM, L., LAZĂR, L. Bul. Inst. Polit. Iaşi, XXI, Fasc, 3—4. 1975. p. 39.
13. SOKIN, I. N., KRAŞENNINIKOV, ş.a., Tehnologia sodî, Izd. Himia, Moskva, 1975.
14. PETEU, I., DUMITRIU, I., Manufacture of soda, Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1972.
15. RANT, Z. Die Erzengung, von soda, nach dem Solvay Verfahren Tuzla, Sarajevo, 1968.

Intrat în redacţie: 8. X. 1981

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A REINECKATULUI DE AMONIU

Brevet R.S.R. Nr. 74210

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a reineckatului de amoniu, pornind de la anhidridă cromică, hidroxid de amoniu şi tiocianat de amoniu.

Prin procedeul conform invenţiei, soluţia apoasă de acid cromic este neutralizată de pH = 7,5—8 cu soluţie de NH_4OH 25%; în soluţia obţinută se dizolvă cantitatea de tiocianat de amoniu corespunzătoare raportului stoichiometric de 1 CrO_3: 6 NH_4SCN, apoi se încălzeşte pînă la o temperatură de 115—125°C, cînd se obţine o masă solidă.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se pot utiliza anhidridă cromică şi tiocianat de amoniu de puritate tehnică;

— reacţia are loc în soluţie cu un consum de energie calorică, temperatura necesară fiind de maximum 115—125°C;

— reacţia nu decurge violent, eliminîndu-se pericolul degajării unei cantităţi mari de gaze toxice;

— temperatura nefiind ridicată, se obţine în cantitate mică sarea Morland;

— randamentul în sarea Reinecke variază între 63—99%, iar produsul este de puritate analitică (minimum 96%).

Dosar Nr. 93170 Inst. Cl: C01G37/00
Data înregistrării: 10.02.1978 Titular: Întreprinderea
Data publicării: 30.05.1980 chimică Dudeşti, Bucureşti,

VIOREL BRÎNZOI
SOLOMON STERNBERG

Comportarea la polarizare a cuprului în soluții de alcool metilic și acid clorhidric

C.Z. 541.135.2: 546.56

S-a studiat comportamentul de polarizare a Cu în soluții de $CH_3OH + HCl$ prin metoda potențiodinamică. S-au obținut date despre influența concentrației de HCl și H_2O asupra dizolvării anodice a Cu. Analiza curbelor curent — potențial au dus la discuții referitoare la mecanismul dizolvării electrochimice a Cu.

Using the potentiodinamic method, the polarization behaviour of Cu in solutions of $CH_3OH + HCl$ was studied. Information about the influence of HCl concentration and of H_2O concentration on the anodic dissolution of Cu, were obtained. The analysis of the current-potential curves led to some discussions concerning the mechanism of electrohemical dissolution of Cu.

Изучено поведение при поляризации Cu в растворах $CH_3OH + HCl$ потенциодинамическим методом. Были получены данные о влиянии концентрации HCl и H_2O на аносдное растворение Cu. Анализ кривых ток-потенциал способствовал обсудить механизм электрохимического растворения Cu.

Datorită stabilității sale chimice în foarte multe medii corosive, precum și conductibilității sale electrice și termice mari cuprul și-a găsit multiple aplicații în industrie. Cuprul este considerat un metal seminobil. El se află în seria potențialelor după hidrogen, avînd un potențial mai pozitiv decît hidrogenul, însă mai negativ decît electrodul normal de oxigen. Din această cauză, cuprul, în condiții obișnuite, nu poate înlocui hidrogenul din acizi. Rezultă, deci, că el nu se poate coroda prin depolarizare cu hidrogen. Se poate coroda, însă, prin depolarizare catodică cu oxigen. Acest lucru face ca prezența oxidanților (de exemplu, HNO_3 sau H_2O_2) sau chiar barbotarea oxigenului sau a aerului prin mediul în care se află cuprul să determine o creștere considerabilă a vitezei de coroziune a acestuia.

Potențialul normal de electrod al cuprului pentru reacția $Cu \rightarrow Cu^+$ este $+0{,}52$ V și pentru $Cu \rightarrow Cu^{2+}$ este $+0{,}35$ V [1—6].

Deci, din punct de vedere termodinamic este mai favorabilă reacția de formare a ionului de cupru bivalent, decît cea de formare a ionului monovalent, și acest lucru este valabil aproape în toate mediile și în condițiile cele mai diverse. S-a constatat [7—13], însă, că în soluțiile ionilor halogenați și, în special, în soluțiile ionilor de clor, starea ionică monovalentă devine mai stabilă din punct de vedere termodinamic decît starea bivalentă și aceasta datorită formării complecșilor solubili ai ionului cupros.

Într-adevăr, valoarea potențialului redox pentru reacția $Cu + 2Cl^- = CuCl_2^- + e$ este de $-0{,}05$V față de electrodul saturat de calomel [14], ceea ce confirmă cele menționate. De aceea, transportul de masă al produsului solubil format de la suprafața electrodului în soluție, precum și transportul ionilor de clor din soluție la suprafața electrodului poate să devină factorul determinant de viteză al întregului proces de dizolvare.

Această posibilitate s-ar datora faptului că ionii de clor din imediata vecinătate a suprafeței anodului sînt consumați prin formarea complexului solubil al ionului cupros.

Rezultatele existente pînă acum în literatura de specialitate se referă exhaustiv la soluții apoase. În această lucrare se va studia comportarea anodică a cuprului și în medii de solvenți organici.

Partea experimentală

Pentru măsurătorile de polarizare, s-a folosit un ansamblu potențiostatic Tacussel, compus din: potențiostat tip PRT20-2; pilot tip servovit 9A și milivoltmetru electronic tip S6/G4R. Înregistrarea curbelor curent-potențial s-a făcut cu un galvanometru înregistrator tip Graphispot-Sefram.

Pentru micșorarea rezistenței ohmice generate de conductibilitatea redusă a solvenților organici, s-a folosit o celulă cu un singur compartiment, în care electrodul de lucru situat în centrul celulei este înconjurat de electrodul auxiliar format dintr-o sită de platină. Această așezare a celor doi electrozi creează în timpul polarizărilor anodice și catodice un cîmp electric uniform și intens.

Dr. chim. VIOREL BRÎNZOI și prof. dr. doc. ing. SOLOMON ȘTERNBERG, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

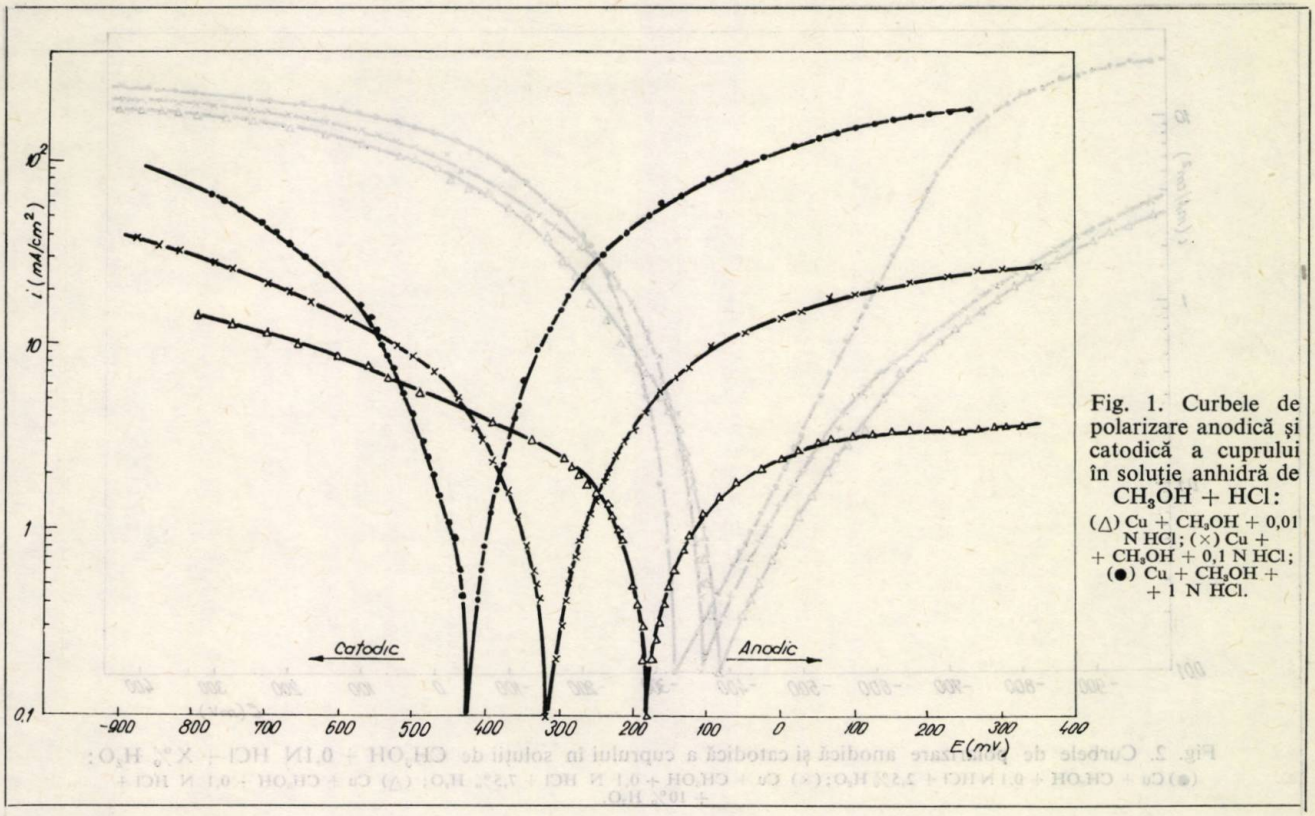


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică și catodică a cuprului în soluție anhidră de $CH_3OH + HCl$: (△) Cu + CH_3OH + 0,01 N HCl; (×) Cu + + CH_3OH + 0,1 N HCl; (●) Cu + CH_3OH + + 1 N HCl.

Tot pentru reducerea la minimum a căderii ohmice de potențial legătura dintre compartimentul celulei și electrodul de referință s-a făcut printr-o capilară Haber-Luggin, iar soluția a fost agitată continuu prin barbotarea cu argon.

Alcoolul metilic anhidru a fost obținut prin distilarea alcoolului metilic p.a. pe compuși organo-magnezieni. Distilatul obținut a fost titrat cu reactiv Karl-Fischer pentru a testa dacă alcoolul obținut era anhidru. Soluțiile anhidre de $CH_3OH + HCl$ au fost obținute prin saturarea alcoolului anhidru cu acid clorhidric gaz (obținut în laborator), proaspăt preparat. Aceste soluții erau apoi diluate prin adăugare de CH_3OH anhidru pînă la concentrația de HCl dorită, concentrație ce era determinată prin titrare cu NaOH proaspăt preparat în prezență de fenolftaleină. Acidul clorhidric gaz s-a obținut în laborator din H_2SO_4 concentrat și HCl concentrat de puritate p.a. Schema instalației de obținere a acidului clorhidric gaz și celula pentru polarizări electrochimice au fost prezentate într-o lucrare anterioară [15].

Înaintea fiecărei determinări, electrodul de cupru era polizat mecanic cu hîrtie abrazivă de diferite granulații pînă la îndepărtarea oricăror defecte mecanice sau striații, era degresat în benzen, spălat cu acetonă, uscat și apoi era introdus în soluția de cercetat, care fusese dezaerată cu argon timp de o oră. Temperatura în celulă a fost menținută la 25 ± 0,1°C. Pentru a îndepărta orice urmă de oxid de pe suprafața electrodului, acesta era polarizat catodic la un curent de 4—5 mA timp de o jumătate de oră și numai după aceea se trasau curbele de polarizare catodică și anodică. Înregistrarea curbelor de polarizare s-a făcut pornindu-se întotdeauna de la potențialul mixt al stării staționare.

Pentru fiecare soluție s-au făcut mai multe determinări, pînă cînd s-a obținut o bună reproductibilitate a rezultatelor. Toate potențialele au fost măsurate în raport cu electrodul saturat de calomel.

Rezultate și discuții

Figura 1 prezintă curbele de polarizare anodică și catodică a cuprului în soluții dezaerate de $CH_3OH + HCl$.

Analizînd curbele de polarizare anodică se observă o creștere generală a curentului cu creșterea concentrației ionilor de clor. De asemenea, se poate constata că procesul anodic este în mod clar controlat de difuziune, iar densitatea maximă a curentului de difuziune crește odată cu concentrația ionilor de clor (fig. 1. și tabelul 1). Se poate observa, de asemenea, că la potențiale joase avem de-a face cu o comportare Tafel, iar pantele dreptelor Tafel au valori de aproximativ 60 mV/decadă. Cum ordinul de reacție în raport cu ionii de clor, $z_{Cl^-} = \left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log Cl^-}\right)_{T,\eta}$ este de aproximativ 2, se poate considera că dizolvarea cuprului are loc, așa după cum au arătat și alți cercetători, în soluții apoase [16—19], cu formarea unui complex solubil al ionului cupros (cloro-complex) în felul următor:

$$Cu + 2Cl^- \rightleftarrows (CuCl_2^-)_{interfață} + e \quad (1)$$

$$(CuCl_2^-)_{interfață} \xrightarrow{lent} (CuCl_2^-)_{soluție} \quad (2)$$

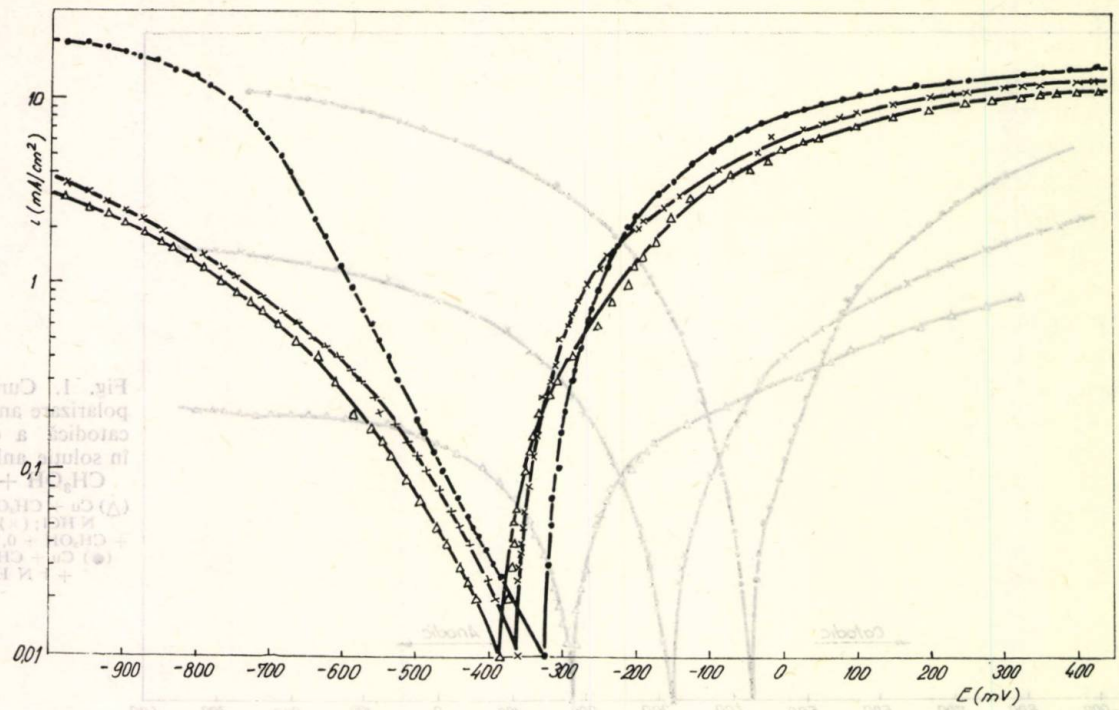


Fig. 2. Curbele de polarizare anodică şi catodică a cuprului în soluţii de CH_3OH + 0,1N HCl + X% H_2O: (●) Cu + CH_3OH + 0,1 N HCl + 2,5% H_2O; (×) Cu + CH_3OH + 0,1 N HCl + 7,5% H_2O; (△) Cu + CH_3OH + 0,1 N HCl + + 10% H_2O.

Treapta determinantă de viteză (2) este reprezentată de transportul prin difuziune al complexului solubil $CuCl_2^-$ de la interfaţă în soluţie. Considerînd că prima treaptă (1), oxidarea Cu la $CuCl_2^-$, se află la echilibru, se poate scrie ecuaţia lui Nernst astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(CuCl_2^-)_{interfaţă}}{(Cl^-)^2}$$

de unde se obţine:

$$(CuCl_2^-)_{interfaţă} = (Cl^-)^2 \exp \frac{F(\varepsilon - \varepsilon^0)}{RT} \quad (4)$$

Substituind $(CuCl_2^-)_{interfaţă}$ în ecuaţia vitezei determinată de transportul prin difuziune (prima lege a lui Fick):

$$i = \frac{ZFD(CuCl_2^-)_{interfaţă}}{\delta} \quad (5)$$

se obţine:

$$i = \frac{ZFD}{\delta} (Cl^-)^2 \exp \frac{F(\varepsilon - \varepsilon^0)}{RT} \quad (6)$$

În ecuaţia (6), Z reprezintă sarcina speciei ce suferă transportul de masă, în acest caz $(CuCl_2^-)_{interfaţă}$; D este coeficientul de difuziune (cm^2/s) pentru $(CuCl_2^-)_{interfaţă}$; δ reprezintă grosimea stratului de difuziune (cm), iar $(CuCl_2^-)_{interfaţă}$ este mult mai mare decît $(CuCl_2^-)_{soluţie}$ şi este exprimat în moli/cm^3. Deoarece coeficientul de difuziune depinde de temperatură, conform ecuaţiei:

$$D = D_0 \exp \frac{-\Delta H_D^*}{RT} \quad (7)$$

ecuaţia (6) se poate retranscrie astfel încît să includă şi energia aparentă de activare ΔH_D^* pentru transportul prin difuziune, cînd se obţine:

$$i = \frac{ZFD_0}{\delta} [Cl^-]^2 \exp \frac{-\Delta H_D^*}{RT} \exp \frac{F(\varepsilon - \varepsilon_0)}{RT} \quad (8)$$

unde ε_0 reprezintă potenţialul-standard redox al ecuaţiei (1), iar $\varepsilon - \varepsilon_0$ defineşte supratensiunea η. Logaritmînd ecuaţia (8) se obţine următoarea expresie:

$$\log i = \log \frac{ZFD_0}{\delta} + 2 \log [Cl^-] - \frac{\Delta H_D^*}{2{,}3\,RT} + \frac{F\eta}{2{,}3\,RT} \quad (9)$$

Pornind de la această ecuaţie, se pot obţine următoarele dependenţe funcţionale:

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \eta}\right)_{T, Cl^-} = \frac{F}{2{,}3\,RT} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \log i}\right)_{T, Cl^-} = \frac{2{,}3\,RT}{F} \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log [Cl^-]}\right)_{T, \eta} = 2{,}0 \quad (12)$$

Rezultatele experimentale obţinute, şi anume pante Tafel anodice de 60 mV şi ordin de reacţie de aproximativ 2 (calculat la potenţialele de −315; 300; şi −175, cînd s-au obţinut valorile: $Z_{Cl^-} = 1{,}998$; 1,88 şi 1,72) concordă foarte bine cu cele obţinute din ecuaţiile (11) şi (12). Acest fapt permite să se afirme că dizolvarea anodică a cuprului în soluţie anhidră de CH_3OH + HCl are loc cu formarea complexului solubil al ionului cupros $CuCl_2^-$, iar viteza procesului este controlată de difuziunea acestui produs de la interfaţă în soluţie.

În figura 2 şi tabelul 1 sînt prezentate rezultatele comportării la polarizare ale cuprului în soluţie de $CH_3OH + 0{,}1$ N $HCl + X\%$ H_2O ($X = 0{,}5$; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 şi 20). Spre deosebire de nichel, zirconiu sau aluminiu, unde adiţia unor cantităţi mici de apă micşorează foarte mult viteza procesului de dizolvare anodică, în acest caz adaosul de apă la soluţia anhidră de $CH_3OH + HCl$ influenţează foarte puţin dizolvarea anodică a cuprului. Din acest motiv, în figura 2 sînt date numai trei curbe experimentale, celelalte curbe suprapunîndu-se practic peste primele, îndeosebi în zona comportării Tafel.

Tabelul 1

VALORILE PANTELOR TAFEL ANODICE ŞI ALE DENSITĂŢILOR CURENTULUI-LIMITĂ DE DIFUZIUNE PENTRU Cu, ÎN SOLUŢII METANOLICE ALE ACIDULUI CLORHIDRIC, LA TEMPERATURA de 25°C

Nr. crt.	Soluţia	b_a, mV	i_{LD}, mA/cm²
1	CH_3OH + 1N HCl	59	50
2	CH_3OH + 0,1N HCl	62	16
3	CH_3OH + 0,01N HCl	65	2,4
4	CH_3OH + 0,1N HCl + 0,5% H_2O	62	14,3
5	CH_3OH + 0,1N HCl + 2,5% H_2O	62	9,5
6	CH_3OH + 0,1N HCl + 5 % H_2O	59	8,6
7	CH_3OH + 0,1N HCl + 7,5% H_2O	59	7,5
8	CH_3OH + 0,1N HCl + 10% H_2O	60	6,2
9	CH_3OH + 0,1N HCl + 15% H_2O	60	5,8
10	CH_3OH + 0,1N HCl + 20% H_2O	60	5,1

Se constată, totuşi o scădere lentă a densităţii curentului-limită de difuziune cu creşterea concentraţiei apei (tabelul 1). Din cele arătate se poate trage concluzia că în soluţiile de $CH_3OH + HCl + H_2O$, procesul de dizolvare anodică are loc în acelaşi mod ca şi în soluţiile anhidre de $CH_3OH + HCl$. Micşorarea densităţii curentului-limită de difuziune la creşterea concentraţiei apei s-ar explica pe baza micşorării mobilităţii ionilor la adăugarea apei, care favorizează asocierile moleculare în alcooli. Şi în acest caz, ca şi în cazul soluţiilor anhidre, procesul anodic este controlat de difuziune.

Concluzii

Dizolvarea anodică a cuprului în soluţie anhidră de $CH_3OH + HCl$ are loc cu formarea complexului solubil al ionului cupros $CuCl_2^-$, iar viteza procesului este controlată de difuziunea acestui produs de la interfaţă în soluţie, conform ecuaţiilor:

$$Cu + 2Cl^- \rightleftarrows (CuCl_2^-)_{interfaţă} + e$$

$$(CuCl_2^-)_{interfaţă} \longrightarrow (CuCl_2^-)_{soluţie}$$

Adiţia apei la soluţia anhidră de $CH_3OH + HCl$ conduce la o uşoară scădere a densităţii curentului-limită de difuziune. Procesul dizolvării anodice are loc, însă, la fel ca şi în soluţiile anhidre de $CH_3OH + HCl$.

Creşterea concentraţiei acidului clorhidric în soluţiile anhidre de $CH_3OH + HCl$ are ca efect creşterea vitezei de coroziune reprezentată de densitatea curentului de coroziune.

Prezenţa acidului clorhidric împiedică formarea filmului pasiv şi accelerează procesul de dizolvare anodică, cu atît mai mult cu cît concentraţia ionilor de clor este mai mare. Aceasta datorită faptului că ionii de halogen participă printr-o adsorbţie competitivă la reacţiile de la interfaţa metal-electrolit, pentru formarea de filme chemosorbite ce satisfac afinitatea suprafeţei pentru atomii de oxigen sau moleculele de alcool. Adsorbţia specifică a acestor anioni are ca efect reducerea barierei de energie potenţială necesară tranziţiei din faza metalică în soluţie, deci o accelerare a procesului de dizolvare anodică.

Bibliografie

1. LATIMER, W., „Oxidation Potentials," Prentice Hall Inc., 1952.
2. MATSON, E., şi BOCKRIS, J. O. M., Trans. Faraday Soc., 55, 1959, p. 1586.
3. DELAHAY, P., Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience Pubs., 1965.
4. KINOSHITA, K., LANDOLT, D., MULLER, R. H. TOBIAS, C. W., J. Electrochem. Soc., 117, 1970, p. 1246.
5. KINOSHITA, K., THESIS, PH. D., University of California, Berkeley, UCRL—19051, sept. 1959.
6. GILES, F. H., BARTLETT, J. H., J. Electrochem. Soc 105, 1958, p. 109.
7. MALIK, W. U., RAHMAN, S. M. F. ALI, S. A., Z Anorg. u. allgem. Chem., 299, 1959, p. 322.
8. MALIK, W. U., RAHMAN, S. M. F., ALI, S. A., Z. Anorg. u. allgem. Chem, 301, 1959, p. 220.
9. LANDOLT, D., MULLER, R. H., TOBIAS, C. W., J. Electrochem. Soc., 116, 1969, p. 1384.
10. LANDOLT, D., ACOSTA, R., MULLER, R. H., TOBIAS, C. W., J. Electrochem. Soc. 117, 1970, p. 839.
11. POURBAIX, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions Pergamon Press, New York, 1966.
12. COOPER, R. S., J. Electrochem. Soc., 103, 1956, p. 307.
13. LAL, H., THIRSK, H. E., J. Chem. Soc. 1953, p. 2638.
14. TURNER, M., BOOK, P. A., Coor. Sci., 13, 1973, p. 973.
15. BRÂNZOI, V., Buletinul Inst. pol. Bucureşti, Seria chimie-metalurgie, XL, nr. 3, 1978.

Intrat în redacţie: 12. V. 1981

SIMPOZIONUL INTERNAŢIONAL IUPAC MACRO '83

Bucureşti 5—9 septembrie 1983

Specialiştii care doresc să susţină comunicări la simpozion sînt rugaţi să transmită imediat comitetului de organizare, titlul, un scurt rezumat al lucrării şi modul de prezentare a acesteia (comunicare orală sau poster).

Pe baza rezumatelor primite lucrările vor fi selecţionate şi încadrate în secţiunile de specialitate ale simpozionului.

Nu se impun condiţii speciale privind dactilografierea rezumatelor.

Comitetul de organizare:
R-77208, Bucureşti 12
Splaiul Independenţei 202

VLADIMIR DODON
RODICA POPESCU
MARCEL LUCA
JULII NAUMOVICI SEHTEI
TATIANA IVANOVNA BOGDANOVA
PEOTR PAVLOVICI ZARUDNII

Aprecierea calităţii compoziţiilor petroliere de protecţie inhibate, de tip pelicular

C.Z. 620.197

În articol se prezintă metodele de apreciere a proprietăţilor de protecţie utilizate în U.R.S.S. şi R.S.R., care fac parte din complexul de metode convenit pentru determinarea caracteristicilor fizico-chimice, electrochimice şi de suprafaţă a compoziţiilor petroliere peliculare utilizate la conservarea anticorosivă a suprafeţelor metalice, în condiţii de depozitare, transport şi exploatare, a autovehiculelor şi utilajelor agricole. În concluzie, se arată că metodele de caracterizare descrise, corespund nivelului mondial de apreciere a calităţii unor astfel de pelicule de protecţie.

The paper presents methods of evaluating the protection properties, applied in the U.S.S.R. and Romania, which are part of a complex of methods established for determining the physico-chemical, electrochemical and surface characteristics of the oil-based film compositions, used for the anticorrosive protection of the metallic surfaces under the conditions of storage, transportation and operation of cars and equipments in agriculture. The characterization methods described correspond to the world level of such methods of evaluating the quality of the protective films.

В статье представлены применяемые в СССР и СРР методы оценки защитных свойств, включенные в согласованный комплекс методов определения физико-химических, электрохимических и поверхностных характеристик нефтяных пленкообразующих составов для защиты от коррозии металлических поверхностей в условиях хранения, транспорта и эксплуатации транспортных средств и сельскохозяйственной техники. В заключении указывается, что описанные методы соответствуют мировому уровны оценки качества таких защитных пленок.

În vederea protejării pieselor metalice contra coroziunii, în multe ţări, o utilizare tot mai largă o au compoziţiile petroliere de protecţie inhibate, care formează pelicule aplicate în soluţie. Compoziţia chimică a acestora este destul de complexă. De regulă, conţin un inhibitor de coroziune, substanţe care formează pelicule şi diverse adaosuri care asigură realizarea unei protecţii anticorosive de înaltă calitate, corespunzătoare condiţiilor de depozitare, de transport şi de exploatare a obiectelor protejate [1, 2].

Acestea, în principiu, reprezintă o nouă clasă a materialelor de conservare, pentru care a fost necesar să se elaboreze metode noi de apreciere a calităţii lor, metode care nu au fost aplicate pînă în prezent în chimia petrolului.

Compoziţiile petroliere inhibate de tip pelicular trebuie să se evidenţieze, înainte de toate, prin proprietăţi bune de protecţie. Pelicula fină a materialului de protecţie aplicat pe metal trebuie să-l izoleze sigur de interacţiunea agenţilor mediului înconjurător: umezeală (ploaie şi zăpadă), aer poluat cu gaze industriale agresive (în special, cu anhidridă sulfurică), apă de mare, sau agenţi chimici proveniţi din materiale utilizate pentru prevenirea formării poleiului pe şosele.

Peliculele de protecţie de pe suprafaţa metalului nu trebuie să se fisureze la depozitarea şi exploatarea pieselor sub influenţa temperaturii ridicate sau coborîte din mediul înconjurător şi sub influenţa vibraţiilor.

Materialele pentru protecţia caroseriei automobilelor trebuie să reziste la acţiunea abrazivă a nisipului, pietrelor, bucăţilor de gheaţă şi nu trebuie să se desprindă de pe metal, pentru a permite astfel apariţia coroziunii.

Pentru unele tipuri de compoziţii petroliere inhibate care formează pelicule, de exemplu, utilizate pentru protecţia împotriva coroziunii a suprafeţelor închise ale automobilelor, maşinilor agricole şi altor utilaje, locuri înguste unde se aplică cu greutate şi unde nu există posibilitatea de îndepărtare prealabilă minuţioasă a ruginii şi impurităţilor, o importanţă

Ing. VLADIMIR DODON, ing. RODICA POPESCU şi dr. ing. MARCEL LUCA, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării — Ploieşti.
Dr. doc. ing. JULII NAUMOVICI SEHTEI şi dr. ing. TATIANA IVANOVNA BOGDANOVA VNIINP — Moscova, U.R.S.S.,

mare o au proprietăţile lor de suprafaţă, care, depinde de capacitatea compoziţiei petroliere de protecţie de a pătrunde în fantele înguste, de a inhiba rugina de pe metalul afectat parţial. Este deosebit de importantă capacitatea de a îndepărta de pe suprafaţa metalică pelicula de apă adsorbită şi electrolitul agresiv şi de a forma pe suprafaţa metalică o peliculă stabilă de protecţie, datorită fenomenului de adsorbţie-chemosorbţie a învelişului.

La elaborarea şi testarea compoziţiilor petroliere inhibate care formează pelicule, este necesar să se determine o serie de indicatori fizico-chimici, care caracterizează proprietăţile compoziţiilor privind comportarea acestora la transport, depozitare şi în exploatare. Pentru o caracterizare din acest punct de vedere se determină: viscozitatea compoziţiilor, grosimea şi aspectul exterior al peliculei, timpul de uscare, starea peliculei la temperaturi coborîte, punctul de picurare a substanţei „active", acţiunea compoziţiilor care formează pelicule asupra cauciucului şi materialelor plastice cu care acestea ar putea veni în contact.

Partea experimentală. Rezultate şi discuţii

În articol se prezintă caracteristicile fizico-chimice şi de performanţă ale unor produse de protecţie în peliculă obţinute în R.S.R., U.R.S.S. şi în alte ţări şi se descriu metodele de analiză aplicate.

În tabelul 1 se prezintă proprietăţile fizico-chimice ale produselor de protecţie testate. Proprietăţile de suprafaţă, adsorbţie-chemisorbţie şi electrochimice ale acestora se prezintă în tabelul 2. În toate cazurile s-au testat soluţii de 5% masă inhibitor în ulei mineral A.S6 (ulei rafinat neparafinos cu o viscozitate de 45 cSt, la + 50°C), calculat la componentul activ de bază.

Din analiza datelor prezentate în tabelele 1 şi 2, rezultă următoarele:

— aditivii de tip sulfonaţi pentru uleiuri de motoare (P, tabelul 1) posedă proprietăţi reduse de protecţie. Datorită acestui fapt nu pot fi utilizaţi ca inhibitori de coroziune solubili în ulei;

— proprietăţi superioare de protecţie au inhibitorii de tip sulfonaţi pe bază de alchilbenzen sintetici, cu masă moleculară medie.

Cele mai eficace sînt produsele combinate, obţinute prin compoundarea substanţelor cu diferite mecanisme de acţiune: inhibitor de coroziune de tip donor (D), acceptor (K), cu acţiune de ecranare (E), componenţi cu acţiune rapidă (V) şi aditivi antidoxidanţi.

MOPL 1 face parte din grupa inhibitorilor compoundaţi.

Prin complexul de proprietăţi de protecţie de suprafaţă şi electrochimice, noul inhibitor MOPL 1 este superior aditivilor de tip sulfonaţi şi atinge nivelul alchilbenzensulfonaţilor sintetici, dar este puţin inferior aditivilor combinaţi pe bază de alchilbenzensulfonaţi.

Inhibitorul MOPL 1 a fost elaborat pe baza produsului AKOR 1 din U.R.S.S., care este un ulei nitrat, modificat cu acid stearic şi neutralizat cu hidroxid de calciu, ca prim component, şi un al doilea component inhibitor de coroziune indigen, pe bază de amida acidului oleic şi ester de trietanolamină.

Metode de apreciere a proprietăţilor materialelor de conservare

În funcţie de destinaţie şi de anumite proprietăţi funcţionale ale materialelor de protecţie, metodele care se aplică pot fi împărţite convenţional în patru grupe:

A — metode de apreciere a proprietăţilor de protecţie;

B — metode de apreciere a proprietăţilor de suprafaţă;

C — metode de apreciere a indicatorilor fizico-chimici;

D — metode electrochimice.

A. *Metode de apreciere a proprietăţilor de protecţie*

Pentru aprecierea proprietăţilor de protecţie a compoziţiilor petroliere peliculare inhibate, în U.R.S.S. şi în ţara noastră se utilizează un complex de metode rapide de testare standardizate. Compoziţiile de cercetat care formează pelicule se aplică prin pulverizare sau imersare pe plăcuţe din oţel—carbon, cupru şi aluminiu de o marcă stabilită, degresate şi polizate pînă la un anumit grad.

De obicei, se testează proprietăţile de protecţie ale peliculelor la temperaturi stabilite şi la o umiditate relativă ridicată a aerului. Conform STAS 6745-63 şi GOST-9054-75, plăcuţele metalice cu peliculele de testat sînt dispuse pe un stativ într-o cameră specială, în care se menţine automat o umiditate relativă ridicată (aproximativ 95%) şi o temperatură prescrisă (40 ± 2^0C), cu schimbarea ciclică a temperaturii la +25°C.

Rezultatele testărilor s-au apreciat în funcţie de durată, pînă la apariţia primului focar de coroziune, sau prin aspectarea suprafeţei plăcuţelor, după o perioadă de timp determinată.

Pentru aprecierea rezistenţei peliculei în atmosferă de gaze industriale, s-au efectuat testări în camere termice umede, în prezenţa anhidridei sulfurice, conform GOST 9054-75 şi I.P. 153-67, iar rezultatele testărilor s-au apreciat în funcţie de suprafaţa plăcuţelor afectată de coroziune în timpul testării.

Metodele de testare a proprietăţilor de protecţie a acoperirilor peliculare sînt efectuate după GOST 9054-75, metoda 4, şi după metoda DIN 51358. Esenţa metodei constă în menţinerea plăcuţelor de testat, acoperite cu peliculă protectoare, în soluţie de electrolit un timp determinat, dar nu mai puţin de 20 ore şi aprecierea capacităţii de protecţie, în funcţie de suprafaţa corodată a metalului.

Un indicator important al proprietăţilor de protecţie ale materialelor petroliere de conservare este aşa-numita „acţiune rapidă", respectiv capacitatea acestora de a îndepărta rapid electrolitul agresiv (acidul bromhidric) de pe suprafaţa metalului protejat conform metodei GOST 9054-75.

B. *Metodă de apreciere a proprietăţilor de suprafaţă*

Capacitatea de pătrundere a compoziţiilor peliculare în spaţii închise s-a apreciat cu ajutorul metodei determinării capacităţii de penetrare printr-o

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE PRODUSELOR DE PROTECȚIE TESTATE

Nr. crt.	Inhibitor	Notația convențională	Cifra de alcalinitate	Viscozitatea cinematică la 100 °C, cSt	Conținutul de component activ, %	Cenușa sulfat, %	Proprietățile de protecție după GOST 9054—75, % din suprafața plăcuțelor de oțel (oțel 10) deteriorate de coroziune la acțiunea				
							temperaturii și umidității ridicate, după 200 h	ceței saline după 24 h	anhidridei sulfuroase, după 24 h	la cufundarea permanentă în electrolit, după 20 h	eliminarea HBr după 4 h
1	MOPL—1	*D,K,E, V,F*	30	33—35	32,3	4,7	0	0	4	0	4
2	Sulfonat de calciu petrolier	*P*	70—130	45	18	11—16	5	100	75—100	2	50
3	Sulfonat de calciu petrolier	*P*	5—12	18—23	25	3,6	0	60	100	2	50
4	Sulfonat de calciu petrolier	*T*	150—300	75—85	28	8,0	5	100	28	13	35
5	Sulfonat de calciu sintetic (U.R.S.S.)	*D*	30	70	40	7	0	0	20	0	3
6	Sulfonat de calciu sintetic (Italia)	*D*	152	24,3	42,7	6,7	0	0	0	0	2,5
7	Sulfonat de calciu sintetic (Anglia)	*D*	13—19	83	46,9	6,3	0	2	55	1	10
8	Inhibitor de coroziune „Consulit"	*D,K,E, V,F.*	360	—	—	11	0	0	20	0	5
9	Inhibitor de coroziune „Sulin"	*D,K,E, V, F*	199	80	31	8	0	0	10	0	0
10	Inhibitor de coroziune „ACOR—1"	*D,K,E, V,F*	35—44	32—77	20	3,5—5,1	0	2,5	100	0,5	0,5

* Notațiile convenționale

P — aditiv detergent pentru uleiuri, cu acțiune de volum.
D — inhibitor de coroziune solubil în ulei de tip de chemosorbție, donor de electroni
K — idem, acceptor de electroni.
E — inhibitor de tip de adsorbție, component ecranat.
V — component cu acțiune rapidă și de evacuare a apei.
F — produs, inhibitor al fazei apoase (extractului apos).

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE DE SUPRAFAȚĂ ȘI ELECTROCHIMICE ALE INHIBITORILOR DE COROZIUNE

Numerele mostrelor	Evacuarea apei, Evacuarea NaCl mm						Capacitatea de întindere, mm	Permeabilitatea, mm	Caracteristicile capacitive chimice				Rezistența relativă la polarizare, %	Rezistența chimică relativă, %	Rezistența totală R, Total, ohmi	Galvanostatica extractelor apoase
									C		R	C				
	d_1	d_2	d_3	d_1, mm	d_2, mm	% coroziune			1000 Hz ohmi	1000 Hz F	0,1—10 k Hz ohmi	0,1—10 k Hz F				
1	120	120	120	33	41	0,2	34	41	72,3	3,9	83,4	2,1	93,5	99,8	8860	140
2	110—	115—	40—	22—	22	0,2	30	35	61,5	10—	15—	6,0—	83,0	97,8	5555—	5—20
	115	125	50	27	27	—	—	—	62,5	11,2	18	8,0	86,0	—	6250	—
3	115	105	35	30	30	0,2	20	27	66,9	10,1	25,0	5,7	97,7	99,1	3333,3	—
4	65	77	80	50	35	0,2	25	30	107,1	5,5	54,7	6,8	51,0	86,0	1724	50
5	100	140	140	27	29	0,2	37	52	102,1	1,83	149	3,4	99,9	97,5	7142,9	60
6	96	96	96	26	26	0,2	—	—	—	—	694,0	2,2	94,9	94,8	5000	170
7	55	75	60	19	20	0,2	—	—	67,3	9,9	27,2	13,0	90,0	98,1	8333,3	345
8	118	118	132	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94,4	93,5	—	—
9	145	145	145	25	36,5	0,2	35	—	—	—	—	—	94,4	93,5	—	—
10	120	118	120	35	35	0,2	—	—	67,0	2,6	92,1	2,04	84,3	98,5	6250	370

fantă formată din două plăcuțe de oțel, suprapuse. Cu cît este mai mare înălțimea la care se ridică produsul, cu atît este mai bună capacitatea de pătrundere a acestuia.

Pentru a se aprecia capacitatea compozițiilor peliculare de a inhiba coroziunea s-a utilizat metoda aprecierii capacității de îmbibare, care constă în determinarea gradului de îmbibare a pulberii de oxid de fier (Fe_2O_3) cu produsul cercetat. Capacitatea de îmbibare a compoziției s-a apreciat în funcție de adîncimea stratului de oxid de fier, Fe_2O_3, îmbibat cu produsul testat.

Stabilirea capacității de îndepărtare a apei, a compozițiilor peliculare, constă în determinarea diametrului porțiunii din suprafața umectată a unui disc de oțel, care a fost eliberată de apă de către o picătură din produsul experimentat. Un disc din oțel inoxidabil, prelucrat special și degresat, se așează orizontal, astfel ca vîrful biuretei să fie în centrul său, la o distanță de 15 mm de suprafață. Se picură din biuretă 5 ml apă distilată, care acoperă uniform toată suprafața discului. Apoi se aplică din biuretă pe disc o picătură din produsul de testat. Se măsoară diametrul

inițial al apei îndepărtate după 5 s (d_1) și după 5 min (d_2). După aceea discul este stropit cu apă distilată și se măsoară diametrul petei neumectată cu apă (d_3).

Se consideră că produsele testate astfel, la care d_1, d_2, d_3 au valori mai mari, prezintă o bună capacitate de îndepărtare a apei, ceea ce demonstrează în plus utilitatea aplicării acestora la protecția anticorosivă a spațiilor închise.

Pentru determinarea capacității compozițiilor peliculare de a *îndepărta un electrolit de pe suprafața metalică* s-a utilizat metoda eficacității îndepărtării soluției de clorură de sodiu de pe o suprafață de oțel. Principiul metodei constă în aplicarea unei picături din produs pe o suprafață umectată cu electrolit și aprecierea după 48 ore a gradului de corodare a metalului sub picătură și măsurarea diametrului petei formate.

C. *Metode de apreciere a indicatorilor fizico-chimici*

Viscozitatea compozițiilor petroliere peliculare inhibate s-a determinat cu metodele:

— viscozitatea cinematică, conform GOST 33—66 și STAS 117—56;

— viscozitatea convențională, conform GOST 8420—74 și STAS 117—56.

Aspectul exterior al produsului (culoare, transparență, omogenitate) s-a apreciat vizual, la lumina zilei, după menținerea plăcuțelor acoperite cu produs minimum 20 ore la temperatura camerei.

Un indicator de exploatare important pentru compozițiile peliculare este *timpul de uscare a peliculei*. De acest indicator depind durata operației de conservare a obiectelor, procedeul de aplicare a compozițiilor și, de asemenea, intervalul de timp pentru aplicarea unui număr de straturi de produs pelicular pentru conservarea obiectului.

Temperatura de picurare a substanței active se determină la „reziduul uscat", adică reziduul compoziției petroliere după evaporare la 105 ± 5^0C.

Acest indicator se determină conform GOST 6793—74 și STAS 37—67.

Comportarea peliculei la temperaturi coborîte se determină vizual, pe epruvete din oțel, conform STAS 113—74 (metoda de rupere Frass).

D. *Metode electrochimice*

Pentru studierea proprietăților compozițiilor petroliere peliculare inhibate, se aplică frecvent diferite metode electrochimice. Utilizarea lor se bazează pe studiul influenței peliculei materialului în funcție de parametrii electrochimici ai sistemului.

Capacitatea inhibitorilor de coroziune peliculari petrolieri de a forma pe suprafața metalică legături stabile de suprafață determină, în final, eficacitatea acțiunii protectoare a compoziției în condițiile păstrării îndelungate a pieselor metalice.

În cazul adsorbției fizice, energia de legătură a moleculelor adsorbante pe suprafața metalului este mică și se determină în energia van der Walls a interacțiunii moleculelor.

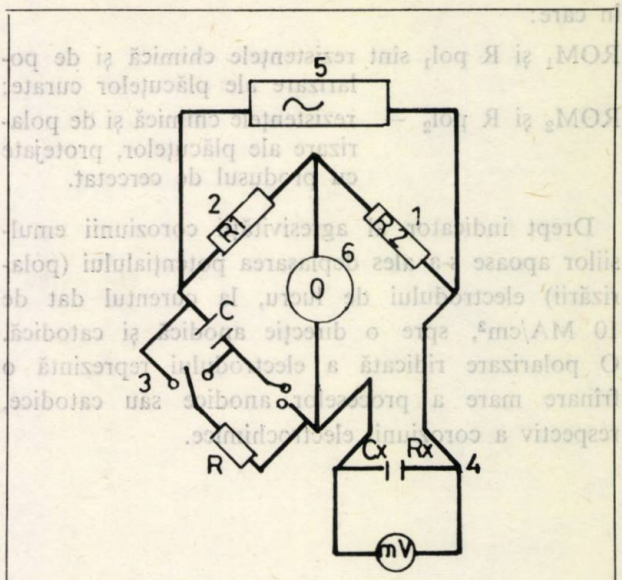


Fig. 1. Schema de principiu a aparatului pentru determinarea caracteristicilor capacitate—rezistență ale materialelor de protecție:
1, 2, 3 — brațul punții de curent alternativ P — 577; *4* — celula electrochimică; *5* — generator T 3—34; *6* — oscilograf.

Principiul metodei capacității ohmice constă în studierea dependențelor acesteia de frecvența și capacitatea stratului binar electric, format pe electrodul metalic, acoperit cu inhibitor și introdus într-o soluție de electrolit. În cazul unei stabilități suficiente a peliculei cu ulei și a stratului de adsorbție, chemosorbție electrolitul nu pătrunde spre suprafața metalului. Astfel, rezistența sistemului va fi mare și va depinde foarte mult de frecvența tensiunii.

Indicatorii dependenței de frecvență a rezistenței și capacității sînt diferențiale ale valorilor acestora R și C la frecvențele 0, 1 și 20 kHz, determinate conform formulelor:

$$DR = R_1 - R_2 \text{ și } DC = C_1 - C_2$$

unde:

R_1 și C_1 sînt rezistența și capacitatea la 0,1 kHz;
R_2 și C_2 — rezistența și capacitatea la frecvența de 20 kHz (fig. 1).

Proprietăților de adsorbție și chemosorbție ridicate le corespund valorile ridicate ale lui DR și coborîte și ale DC.

Determinările rezistenței peliculei se efectuează pe o instalație de polarizare cu curent alternativ, care permite să se distrugă rezistențele chimice, și de polarizare a rezistenței generale. Aprecierea proprietăților inhibitorului se efectuează pe baza indicatorului rezistenței generale a peliculei (OP) și în funcție de indicatorii rezistenței relative chimice (RRO) și rezistenței relative de polarizare (RRP), care se determină astfel:

$$RRO = 100 - \frac{ROM_1}{ROM_2} \cdot 100\%$$

$$RRP = 100 - \frac{R\ pol_1}{R\ pol_2} \cdot 100\%$$

în care:

ROM_1 şi R pol_1 sînt rezistenţele chimică şi de polarizare ale plăcuţelor curate;

ROM_2 şi R pol_2 — rezistenţele chimică şi de polarizare ale plăcuţelor, protejate cu produsul de cercetat.

Drept indicator al agresivităţii coroziunii emulsiilor apoase s-a ales deplasarea potenţialului (polarizării) electrodului de lucru, la curentul dat de 10 MA/cm², spre o direcţie anodică şi catodică. O polarizare ridicată a electrodului reprezintă o frînare mare a proceselor anodice sau catodice, respectiv a coroziunii electrochimice.

Concluzii

1. Caracterizarea fizico-chimică şi de performanţă a unor inhibitori de coroziune, ca, de exemplu: $MOPL_1$, sulfonat petrolier, sulfonat sintetic etc., arată că produsul $MOPL_1$ posedă proprietăţi de inhibare a coroziunii bune, comparativ cu produse existente pe plan mondial.

2. Complexul de metode aplicat permite o apreciere obiectivă a calităţii inhibitorilor de coroziune.

Bibliografie

1. ŞEHTER, I. N., SCOLNICOV V. M., BOGDANOVA T. I. şi alţii „Rabocie — conservationnie smazocinie materiali", Moscova, Himia, 1979.
2. ŞEHTER, I. N., KREIN, S. E., „Poverhnostnoactivnie vescestva iz neftianovo sîria", Moscova, Himia, 1971.

Intrat în redacţie: 18. IV. 1980

brevete

PROCEDEU DE FABRICARE CONTINUĂ A AMINELOR ALIFATICE INFERIOARE PRIMARE ŞI SECUNDARE
BREVET R.S.R. Nr. 65225

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea aminelor alifatice inferioare, primare şi secundare, prin amonoliza catalitică reductivă a alcoolilor şi cetonelor cu 3—6 atomi de carbon, în fază gazoasă şi în flux continuu, sub presiune.

Prin procedeul conform invenţiei se supun reacţiei compuşii oxigenaţi, în fază gazoasă la temperaturi de 100—250°C, presiuni de 5—25 kgf/cm², la un raport molar amoniac/compus oxigenat/hidrogen între 8—15 / 1 / 20—40. La viteza volumară 10000—15000 h^{-1} se obţin amine primare, iar la 3000—6000 h^{-1} se obţin preponderent amine secundare. Catalizatorul folosit este compus dintr-o combinaţie de două elemente neplatinice din grupa a VIII-a şi anume Ni şi Co în raporturi gravimetrice de 0,5—2/10, pe suport de oxizi ai elementelor din grupa a III-a şi a IV-a din sistemul periodic, suma Ni + Co faţă de greutatea catalizatorului fiind de 25—35%.

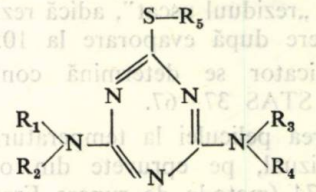
Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— flux continuu, productivitate ridicată;
— catalizator simplu, activ şi cu viaţă lungă;
— utilaj simplu;
— parametri de lucru moderaţi, consum de energie redus.

Dosar nr. 79178
Data înregistrării: 14.06.1974
Data publicării: 30.08.1981
Int. Cl: CO7C87/08
Titular: Institutul de cercetări produse auxiliare organice — Mediaş, judeţul Sibiu.

PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR 2,4-DIALCHIL-AMINO-6-ALCHILTIO-s-TRIAZINE
BREVET R.S.R. Nr. 74912

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a unor 2,4-dialchilamino-6-alchiltio-s-triazine cu formula:



în care R_1,R_2,R_3 şi R_4 reprezintă hidrogen, resturi alchilamino, de preferinţă etil, izopropil, *terţ*-butil şi R_5 reprezintă un alchil inferior, de preferinţă metil.

Prin procedeul conform invenţiei se introduce alchil-mercaptan în suspensia apoasă a s-triazinei şi se obţine alchilmercaptida de sodiu. În faza de răcire a masei de reacţie, în zona intervalului de topire a produsului respectiv, se adaugă un ingredient anorganic de tipul caolin, cretă, bentonită, în cantitate de 2—10% faţă de produsul iniţial, în amestec cu un agent tensioactiv de tipul sărurilor de sodiu ale acizilor naftalinsulfonici, în cantitate de 1—2% faţă de produsul iniţial.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— durata procedeului relativ scurtă;
— consum de energie redus;
— se obţin granule de produs foarte fine, ceea ce asigură o prelucrare eficientă la filtrare, spălare şi condiţionare.

Dosar nr. 93792
Data înregistrării: 13.04.1978
Data publicării: 30.09.1980
Int. Cl³: CO7D251/52
Titular: Combinatul petrochimic — Piteşti

ŞTEFAN TEODORESCU
ION VOICU

Calculul solicitărilor din îmbinările demontabile cu flanşe

C.Z. 66.023.025

Calculul solicitărilor asamblărilor prin flanşe se execută cu metode normate şi teoretice, cea mai cunoscută din metode fiind cea inclusă în ASME API Code. Caracteristica comună tuturor metodelor constă în stabilirea solicitărilor în două condiţii: de prestrîngere de regim. Cele două solicitări se determină pe bază de ipoteze în funcţie de încărcări şi de caracteristicile dimensionale şi de rezistenţă ale garniturilor. Între cele două solicitări determinate în condiţiile menţionate nu există nici o lege de legătură. Ca urmare, după caz, pentru una din solicitări, în general cea de prestrîngere, se obţin valori excesiv de mari care conduc la soluţii neeconomice. În articol se propune o variantă de calcul în care, plecînd de la aceleaşi concepte de bază verificate în practică, se determină corelat solicitările în condiţiile — limită de calcul. Articolul include şi un calcul comparativ şi subliniază avantajele tehnico-economice pe care le prezintă varianta de calcul propusă.

Calculation of flanged joints stresses is performed by standard and theoretical methods. The most known method is the one included in ASME-API codes. A common feature of all the methods consists in the determination of stresses under two alternatives: presetting and operating conditions. The two stresses are determined by hypothesis based on loads and gaskets size and strength. There is no relationship between the two stresses determined under the above mentioned circumstances. Therefore, depending on the case, extremely high values of non-economical solutions are obtained for one of the stresses, especially at presetting. The matter is important because such joints are largely used. The paper suggests a calculation alternative in which, starting from the same basic conceptions proved in practice, the stresses are correlatedly determined under calculation limit. A comparative calculation and the technico-economical advantages of the calculation method suggested are included.

Расчет усилий в фланцевых соединениях проводят с помощью нормированных и теоретических методов. Наиболее известен метод, включенный в ASMI APE Code *Общая характеристика всех методов заключается в установлении усилий в двух случаях: предкрепление и режим. Эти два усилия определяют на основе гипотез в зависимости от нагрузки и размерных характеристик, а также от прочности прокладок. Между двумя усилиями, расчитанными в вышеуказанных условиях нет никакой закономерной связи. Следовательно, в зависимости от условий, для одного из усилий, как правило при предкреплении, получаются чрезмерно высокие значения, приводящие к неэкономным решениям. Данный вопрос представляет интерес учитывая массовый характер применения фланцевых соединений. В настоящей статье предлагается вариант расчета в котором, исходя из тех же самых понятий, проверенных на практике, определяются коррелировано усилия в предельных расчетных условиях. Статья содержит и сравнительный расчет и подчеркивает технико-экономические преимущества которые представляет предложенный вариант расчета.*

Solicitările din asamblările demontabile cu flanşe se calculează prin diverse metode teoretice sau teoretico-experimentale avînd la bază relaţii de calcul analitice sau grafoanalitice, făcînd parte din categoria metodelor normate sau nenormate.

Dintre toate metodele cunoscute metoda de calcul inclusă în ASME-API Code Secţione VIII Divizia I este cea mai cunoscută şi larg utilizată.

Prof. dr. ing. ŞTEFAN TEODORESCU şi ing. ION VOICU, Institutul de petrol şi gaze — Ploieşti.

Drept caracteristică comună tuturor metodelor cunoscute de calcul a îmbinărilor prin flanşe se menţionează următoarele:

— determinarea independentă a solicitărilor din ansamblare în condiţii de regim şi prestrîngere;

— determinarea solicitărilor în funcţie de doi parametri de calcul, aceşti parametri fiind: presiunea de contact în condiţii de regim $m \cdot p_c$ (q_R), şi presiunea de contact în condiţii de prestrîngere Y (q_{PR}).

Aceşti doi parametri nu sînt corelaţi în calcule — ceea ce conduce la valori excesive pentru solicitări şi în mod implicit la supradimensionări.

Ţinînd seama de cele menţionate s-a conceput o nouă metodă de calcul care datorită conceptului pe care-l are la bază înlătură cele două neajunsuri menţionate. Metoda este structurată (considerînd principalul element garnitura) în conceptul teoriei corpului rigid, dar ea poate fi prelucrată şi în conceptul corpului deformabil (cu notaţiile API considerînd lăţimile eficiente în condiţii de regim b, şi prestrîngere, 0,5 b).

1. Baza teoretică de calcul

1.1. *Stabilirea dependenţei* $Q_{PR} = f(q_R)$

Pentru calculul solicitărilor ce apar în îmbinările prin flanşe în condiţii de prestrîngere (montaj), cît şi în condiţii de regim, se consideră o îmbinare cu garnitură plată din material metalic sau nemetalic (fig. 1).

Conform relaţiilor din codul API şi prin asimilare cu alte metode de calcul consacrate se poate scrie relaţia:

$$q_R = m \cdot p_c \tag{1}$$

în care m are sensul unui coeficient de proporţionalitate între q_R şi p_c şi care indică de cîte ori trebuie ca presiunea specifică pe garnitură în condiţii de regim trebuie să fie mai mare decît presiunea interioară de calcul pentru a fi asigurată etanşeitatea.

Din relaţia (1) reiese evident că

$$m = \frac{q_R}{P_c} \tag{2}$$

În condiţii de regim pe închizător se dezvoltă o forţă de presiune care, cu referire la notaţiile din figura 1, se poate exprima cu relaţia:

$$F_P^R = \frac{\Pi}{4} D_{mg}^2 \cdot p_c \qquad \text{a)}$$
$$F_p^R = 0{,}25 \cdot \Pi \cdot D_{mg}^2 p_c \qquad \text{b)} \tag{3}$$

Pentru asigurarea etanşeităţii în condiţii de regim este necesar a se dezvolta pe suprafeţele de etanşare o forţă de etanşare capabilă să dea naştere unei presiuni de contact în condiţii de regim, q_R, dat de expresia (1). Deci se poate scrie că pe închizător în condiţii de regim trebuie să acţioneze forţa:

$$F^R = F_e^R = \Pi \cdot D_{mg}\, b q_R \tag{4}$$

sau considerînd pe (1) în (4) se obţine evident:

$$F^R = F_e^R = \Pi \cdot D_{mg}\ b \cdot m \cdot p_c \tag{5}$$

În condiţiile asigurării forţei de etanşare date de (5), a preluării efectului dat de forţa din presiunea interioară pe închizător dată de (3b) şi a efectului solicitărilor termice în şuruburile închizătorului se va dezvolta în condiţii de regim o forţă

$$F_S^R = F_e^R + F_p^R + F_t^R \tag{6}$$

Solicitările de natură termică apar ca urmare a dezvoltării de dilataţii impredicate datorate diferenţelor dintre temperatura şuruburilor, a garniturii şi flanşelor. Avînd în vedere acest lucru forţa de natură termică se poate scrie sub forma:

$$F_t^R = \frac{l_s \cdot \alpha^t \cdot \Delta t}{\dfrac{l_s}{E_s^t \cdot n_s \cdot f_s} + \dfrac{n_g \cdot h_g}{E_p^t \cdot f_g}} \tag{7}$$

în care:

l_s — este lungimea şurubului, în m;

F_s^t — modulul de elasticitate al materialului şurubului, N/m²;

F_g^t — modulul de elasticitate al materialului garniturii, n/m²;

α^t — coeficientul de dilataţie al materialului şurubului, $\frac{\text{m}}{\text{m °C}}$;

Δt — diferenţa dintre temperatura flanşei şi şurubului, °C;

$$\Delta t = t_f - t_s$$

t_f — 0,98 t_c — este temperatura flanşei, °C;

t_s — (0,83 . . . 0,85) t_c — temperatura şuruburilor, °C;

f_s — 0,785 $\left(d_s^2 - d_0^2\right)$, aria de rezistenţă a unui şurub, mm²;

d_s — diametrul slăbit al şurubului, m;

d_s — diametrul canalului de ungere, m;

f_g — aria de aşezare a garniturii, m²;

$$f_g = 0{,}785 \left(D_{eg}^2 - D_{ig}^2\right)$$

D_{eg} — diametrul exterior al garniturii, m;

D_{ig} — diametrul interior al garniturii, m;

n_s — numărul şuruburilor;

n_g — numărul garniturilor;

h_g — grosimea unei garnituri, m.

Pentru realizarea presiunii specifice de contact în condiţii de regim între suprafeţele de etanşare ale flanşelor şi garniturilor, este necesar ca asupra

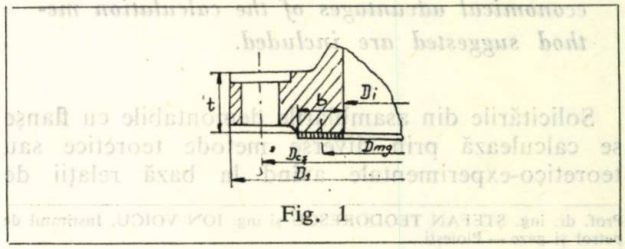


Fig. 1

acestora să apese o forță de etanșare (F_e^R) a cărei expresie în condiții de regim este:

$$F_e^R = F^{PR} - F_p^R + F_t^R \tag{8}$$

în care cu F^{PR} s-a notat forța dezvoltată în condiții de prestrîngere în scopul realizării unei presiuni specifice de contact (q_{PR}) în condiții de montaj.

Considerînd suprafața pe care se distribuie forța de prestrîngere (F^{PR}) se poate exprima prin relația:

$$F^{PR} = \Pi \cdot D_{mg} \cdot b \cdot q_{PR} \tag{9}$$

introducînd în expresia (8) expresiile (3b), (4) și (7) se obține succesiv:

$$\Pi \cdot D_{mg} \cdot b \cdot q_R = \Pi \cdot D_{mg} \cdot b \cdot q_{PR} - 0{,}25 \cdot \Pi \cdot D_{mg}^2 p_c + \frac{l_s \cdot \alpha^t \cdot \Delta t}{\frac{l_s}{E_s^t n_s f_s} + \frac{n_g \cdot h_g}{E_g^t \cdot f_g}} \quad \text{a)}$$

$$q_{PR} = q_R + 0{,}25 \frac{d_{mg}}{b} \cdot p_c - \frac{l_s \cdot \alpha^t \cdot \Delta t}{\frac{l_s}{E_s^t n_s f_s} + \frac{n_s \cdot h_g}{E_g^t \cdot f_g}} \cdot \frac{1}{\Pi \cdot D_{mg} \cdot b} \quad \text{b)} \tag{10}$$

Dacă în expresia (10) în locul lui q_R se introduce expresia sa dată de (1) se obține:

$$q_{PR} = \left(m + 0{,}25 \frac{D_{mg}}{b}\right) p_c - \frac{l_s \cdot \alpha^t \cdot \Delta t}{\frac{l_s}{E_s^t \cdot n_s f_s} + \frac{n_g h_g}{E_g^t \cdot f_g}} \cdot \frac{1}{\Pi \cdot D_{mg} \cdot b} \tag{11}$$

1.2. *Stabilirea solicitărilor din șuruburile îmbinării*

În condiții de prestrîngere realizarea forței F^{PR} se face cu ajutorul șuruburilor în care trebuie dezvoltată axial forța (F_s^{PR}):

$$F_s^{PR} = F^{PR} = \Pi \cdot D_{mg} \cdot b \cdot q_{PR} \tag{12}$$

Sub acțiunea forței axiale de întindere (F_s^{PR}) șuruburile îmbinării sînt supuse unor deformații elastice de întindere (δ_s^{PR}). În condiții de regim efectul presiunii interioare și al solicitărilor termice este acela a creșterii alungirii elastice a șuruburilor, astfel că întinderea totală afectată de șuruburi în condiții de regim este:

$$\delta_s^R = \delta_s^{PR} + \delta_s^P + \delta_s^t \tag{13}$$

unde:

δ_s^R este alungirea elastică totală afectată de șuruburi în condiții de regim;

δ_s^{PR} — alungirea elastică a șuruburilor sub acțiunea forței de prestrîngere;

δ_S^P — alungirea elastică a șuruburilor ca urmare a forței din presiunea interioară;

δ_s^t — alungirea elastică a șuruburilor sub acțiunea solicitărilor termice.

Avînd în vedere că aceste deformații se produc în domeniul elastic, prelucrînd expresia (13) se obține în final:

$$F_S^P = F_s^{PR} \cdot \frac{E_s^t}{E_s^{20}} + F_p^R + F_t^R \tag{14}$$

în care E_s^t și E_s^{20} reprezintă modulul de elasticitate al materialului șuruburilor la temperatura de calcul respectiv la temperatura de prestrîngere (considerată practic egală cu temperatura standard normală).

Notînd cu $k_c = E_s^t / E_s^{20}$, și înlocuind în (14) se obține:

$$F_s^R = k_c F_S^{PP} + F_p^R + F_t^R \tag{15}$$

Înlocuind în (15) expresiile forțelor componente date de (3, b), (4) și (12) se obține:

$$F_S^R = \Pi \cdot D_{mg} b \cdot k_c \cdot q_{PR} + 0{,}25 \Pi \cdot D_{mg}^2 \cdot p_c + \frac{l_s \cdot \alpha^t \cdot \Delta t}{\frac{l_s}{E_s^t \cdot n_s f_s} + \frac{n_g h_g}{E_g^t \cdot f_g}} \tag{16}$$

Introducînd în (16) expresia lui q_{PR} dată de (10) respectiv (11) se obține:

$$F_S^R = \Pi \cdot D_{mg} \cdot [k_c \cdot b \cdot q_R + 0{,}25 D_{mg} (k_c + l) p_c] - \frac{l_s \cdot \alpha^t \cdot \Delta t}{\frac{l_s}{E_s^t \cdot n_s \cdot f_s} + \frac{n_g \cdot h_g}{E_g^t \cdot f_g}} \cdot (k_c - l) \tag{17}$$

$$F_S^R = \Pi D_{mg} \cdot b \left(k_c \cdot m + 0{,}25 \frac{D_{mg}}{b}\right) p_c - \frac{L_s \cdot \alpha^t \cdot \Delta t}{\frac{L_s}{E_s^t \cdot n_s \cdot f_s} + \frac{n_g \cdot h_g}{E_g^t \cdot f_g}} (k_c - 1) \tag{18}$$

De asemenea, introducînd în expresia (12) expresia lui q_{PR} dată de (10) respectiv (11) se obține:

$$F_s^{PR} = \Pi \cdot D_{mg} \cdot b \cdot q_R + 0{,}25 \Pi \cdot D_{mg}^2 \cdot p_c - \frac{l_s \cdot \alpha^t \Delta t}{\frac{l_s}{E_s^t \cdot n_s f_s} + \frac{n_g \cdot h_g}{E_g^t \cdot f_g}} \tag{19}$$

respectiv

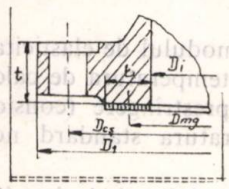
$$F_S^{PR} = \Pi D_{mg} \, b \left(m + 0{,}25 \frac{D_{mg}}{b}\right) p_c - \frac{l_s \cdot \alpha^t \cdot \Delta t}{\frac{l_s}{E_s^t \cdot n_s f_s} + \frac{n_g \cdot h_g}{E_g^t \cdot f_g}} \tag{20}$$

2. Exemplificarea numerică comparativă

Pentru a se pune în evidență în mod concret modul de calcul și analiza comparativă a rezultatelor obținute prin calcul cu metoda propusă și metoda API, se consideră îmbinarea în flanșe

Tabelul 1

PARAMETRII DE CALCUL:

Schița asamblării	D_i în m	D_{mg} în m	b în m	d_s în m	D_{es} în m	D_i în m	t în m
	0,6	0,675	0,0175	0,032	0,750	0,810	0,050

Tabelul 2

Metoda de calcul / Mărimea	m	$q_{PR}(Y)$, MN/m2	q_R, MN/m2	F_s^{PR}, MN	F_s^R, MN
A.P.I.	5,5	126	22	4,67586	1,63284
Propusă	5,5	60,57	22	2,24775	3,67919
	1,2	43,37	4,8	1,60946	3,04090

de la capacul demontabil al unui aparat de presiune, caracterizată prin dimensiunile din tabelul 1 și următorii parametri de calcul:

— presiunea de calcul, $p_c = 4{,}0$ MPa,

— temperatura de calcul, $t = 20°C$,

— garnitura metalică plată avînd, conform codului A.P.I., coeficientul $m = 5{,}5$ și presiunea specifică pe garnitură în condiții de montaj $y = 126$ MN/m^2.

Pentru calculul cu metoda propusă se acceptă ca în condiții de regim presiunea de contact între suprafețele de etanșare ale flanșelor și garniturii să fie cu 20% mai mare decît presiunea maximă de lucru. Deci se adoptă $m = 1{,}2$. Avînd în vedere aceste date rezultatele calculelor sînt trecute în tabelul 2.

Din datele din tabelul 2 se constată în cazul metodei A.P.I. o valoare disproporționată pentru solicitările în condiții de prestrîngere rezultată ca o consecință a alegerii unei valori arbitrare prea mari pentru presiunea de contact $y(q_{PR})$ ceea ce conduce la supradimensionări pentru reperele înglobate.

De asemenea, se constată în cazul metodei A.P.I. o necorelare între forța din șuruburi în condiții de prestrîngere și forța din șuruburi în condiții de regim.

Concluzii

Metoda de calcul prezentată permite stabilirea unor legi de dependență foarte importante în dimensionarea rațională a elementelor componente ale îmbinărilor prin flanșe ca:

$$q_R = f(m, p_i) \tag{1}$$

$$q_P = f(q_R, \overline{J}) \tag{10}$$

$$q_{PR} = f(m, \overline{j}) \tag{11}$$

$$F_S^R = f(m, p_c, \overline{J}, t) \tag{17}$$

$$F_S^R = f(q_R, p_c, \overline{J}, t) \tag{18}$$

$$F_S^{PR} = f(q_{PR}, \overline{J}) \tag{12}$$

notîndu-se cu $\overline{J}$ parametrii de calcul ce depind de mărimile caracteristice ale îmbinării.

Metoda propusă prezintă următoarele avantaje:

a) permite folosirea în calcule fie a valorii coeficientului m normat prin coduri fie a unei valori rațional alese;

b) stabilește legea de dependență între presiunea de contact în condiții de prestrîngere (q_{PR}) și regim (q_R);

c) stabilește legea de legătură dintre presiunea de contact în condiții de prestrîngere (q_{PR}) și presiunea de regim (p_c), respectiv coeficientul de proporționalitate (m);

d) conform precizărilor de la punct *c)* rezultă că metoda definește valoarea presiunii de contact (q_{PR}) în funcție atît de condițiile de funcționare, cît și de elementele constructive (tipurile) și calitățile de material folosite pentru garnituri;

e) ține cont de influența eforturilor termice care solicită șuruburile;

f) este structurată acceptînd ipoteza corpului rigid, deci adoptînd în calcul pentru lățimea garniturilor o lățime eficace a garniturii b. Această ipoteză permite stabilirea unei valori mai exacte a presiunii specifice de etanșare în condițiile de prestrîngere (q_{PR}) exprimată dependent de presiune în condiții de regim (q_R);

g) stabilește legea de dependență exactă dintre solicitările de prestrîngere (F^{PR}) și regim (F^R) și

prin aceasta preîntîmpină supradimensionările care intervin adesea;

h) stabileşte pe de o parte legile de dependenţă dintre solicitările din şuruburi în condiţii de regim ($F_Ş^R$) şi cele de calcul (F^R) şi pe de altă parte solicitările în condiţii de prestrîngere $F_Ş^{PR}$ şi solicitările în condiţii de prestrîngere F^{PR}).

i) ţinea seama prin coeficientul k_e de influenţa temperaturii determinînd în mod raţional valorile forţelor din şuruburi ($F_Ş^R$) şi ($F_Ş^{PR}$).

j) permite determinarea în mod obiectiv prin calcul a forţei de prestrîngere ($F_Ş^{PR}$) în funcţie de condiţiile de regim, tipul şi elementele constructive pentru elementele de etanşare garnitura ca şi de caracteristicile de rezistenţe din care acestea sînt confecţionate;

k) permite verificarea experimentală a solicitărilor din şuruburi ($F_Ş^{PR}$) şi ($F_Ş^R$) prin tensometrare. Admiţînd deformarea elementelor dimensionale a garniturii în condiţiile de solicitare de regim şi prestrîngere conform prevederilor din codul A.P.I., relaţiile de calcul capătă structuri mai complicate. Precizia obţinută este însă incompatibilă cu mărimea gradului de precizie ce se deţine;

l) se pretează la solicitarea raţională a asamblării prin dezvoltarea unei forţe de prestrîngere ($F_Ş^{PR}$) asigurată prin dezvoltarea unui cuplu de strîngere controlat;

m) se poate aplica la toate tipurile de închizătoare relaţiile de calcul adoptîndu-se pentru fiecare tip de închizător şi avînd în general structuri mai complicate.

Intrat în redacţie: 8.IV.1982

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR SECŢIA CHIMIE — COMISIA DE CHIMIE ANALITICĂ

organizează în sala CNIT, din Calea Victoriei Nr. 118 în continuarea ciclului cu tema **„Aspecte actuale ale chimiei analitice"** următoarele conferinţe:

26 ianuarie 1983:	**Aspecte actuale ale analizei termice** D. Todor, ICECHIM — ICPCMS	27 aprilie 1983:	**Rolul microprocesoarelor în analiza chimică** E. Cordoş, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca
23 februarie 1983:	**Asemănare globală şi recunoaşterea formelor în chimia experimentală** C. I. Lepădatu, ICECHIM — CCF	25 mai 1983:	**Optimizarea controlului de calitate** P. Zugrăvescu, Ministerul Industriei Chimice
30 martie 1983:	**Analiza suprafeţelor** Pompilia Dumitrescu, ICECHIM — IAMN	29 iunie 1983:	**Teleanaliza** G. E. Baiulescu, Institutul Politehnic Bucureşti

Conferinţele încep la orele 14,00.

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ACETATULUI DE β-FENILETIL

Brevet R.S.R. Nr. 72739

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a acetatului de β -feniletil pornind de la alcool β -feniletilic şi anhidridă acetică, acetatul obţinut folosindu-se în industria cosmetică.

Prin procedeul descris în invenţie, reacţia are loc în prezenţa unei răşini schimbătoare de ioni în forma H^+, la un raport de 0,5 g răşină: 1 mol alcool β -feniletilic: 1 mol anhidridă acetică, menţinînd amestecul de reacţie o oră la 70—80°C, apoi încălzind treptat şi refluxînd circa o oră.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se evită unele reacţii secundare şi se obţine compusul cu o puritate avansată şi randament de aproximativ 90%;

— se realizează un consum relativ scăzut de solvent utilizat pentru extracţie, cu posibilitatea de a fi recirculat;

— se separă uşor faza organică.

Dosar nr.: 92697 Int. Cl[2]: CO7 C 69/14
Data înregistrării: 28.12.1977 Titular: Întreprinderea de
Data publicării: 27.07.1981 produse cosmetice „Miraj" Bucureşti.

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Brevet R.S.R. Nr. 74793

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor agenţi activi de suprafaţă, din uleiuri vegetale, folosiţi ca auxiliari textili şi de pielărie.

Prin procedeul conform invenţiei, se tratează într-o autoclavă, uleiul de seminţe de struguri nefermentaţi cu 2% soluţie alcoolică, 25% hidroxid de potasiu, la 100°C, apoi la 130—170°C şi 4—5 at se introduce oxid de etilenă, obţinîndu-se produse cu diferite grade de etoxilare, în funcţie de durata de reacţie.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se obţine o gamă de produse din clasa agenţilor activi de suprafaţă neionogeni;

— se foloseşte ca materie primă un ulei uşor extractibil din deşeuri agricole;

— caracteristicile fizico-chimice se încadrează în limitele STAS-ului pentru produse rezultate din uleiul de floarea soarelui.

Dosar nr.: 94616 Inst. Cl[3]: C11D1/66
Data înregistrării: 08.07.1978 Titular: Întreprinderea de
Data publicării: 30.08.1980 detergenţi Timişoara

scurte comunicări

PETRU ONU, DUMITRU GÂNJU, NICOLAE NAUM

Metodă de determinare a conținutului de mordenit, analcim și material amorf din probele de mordenit sintetic

Mordenitul este unul dintre zeoliții sintetici cu caracteristici foarte importante pentru practica industrială. Acest interes este determinat de stabilitatea sa termică, de rezistența la acizi și de activitatea catalitică. Sinteza mordenitului pur este dificilă, deoarece trebuie creat un mediu de reacție foarte omogen, iar conținutul de hidroxid de sodiu nu trebuie să depășească o anumită limită [1,2]. Din această cauză, alături de mordenit, cu pori largi, cristalizează foarte ușor și analcimul, un zeolit cu pori mici și cu conținut mai mare de aluminiu.

Compoziția chimică a celor doi zeoliți poate fi redată prin formulele: mordenit — $Al_2O_3 \cdot 10\ SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 6-7\ H_2O$; analcim — $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 2H_2O$. Conținutul mărit de aluminiu din analcim atrage după sine și o creștere corespunzătoare de cationi de sodiu, care compensează sarcina electrică a scheletului aluminosilicic.

Cu cît conținutul de analcim este mai mare, cu atît proba de mordenit conține mai mult sodiu, și cu atît activitatea catalitică este mai mică.

Partea experimentală

În lucrarea de față, s-a căutat să se găsească o metodă de dozare a conținutului de mordenit, analcim și material amorf din probele de mordenit sintetic. În acest scop, plecînd de la soluții de silicat de sodiu, sulfat de aluminiu și hidroxid de sodiu, s-au sintetizat analcim și mordenit pur. Gelul aluminosilicic, supus cristalizării pentru a obține cele două produse, a avut compoziția: analcim — $SiO_2/Al_2O_3 = 5{,}98$; $Na_2O/Al_2O_3 = 3{,}63$; $H_2O/Al_2O_3 = 285$; mordenit — $SiO_2/Al_2O_3 = 13$; $Na_2O/Al_2O_3 = 1{,}8$; $H_2O/Al_2O_3 = 350$. Sinteza s-a făcut în autoclavă, la temperatura de 200—210° C și presiune autogenă, timp de 12 și respectiv 20 ore. Produsele obținute au fost spălate cu apă distilată pînă la un *p*H = = 8—9, după care au fost uscate timp de 4—5 ore, la temperatura de 105—110 °C. Puritatea celor două probe a fost determinată prin difracția razelor X. Cu acești zeoliți s-au preparat amestecuri cunoscute de analcim și mordenit.

Rezultate și discuții

Probele de analcim și mordenit au fost supuse analizei difractometrice. Pentru mordenit, s-a urmărit intensitatea liniei de difracție corespunzătoare lui d = 3,97 Å. Rezultatele obținute sînt prezentate grafic în figura 1. Analizînd înălțimea liniei de difracție pentru probe cu conținut diferit de mordenit și analcim, se constată că ea crește liniar cu concentrația mordenitului din probe. În această situație, este suficient să se determine înălțimea liniei (d = 3,97 Å) pentru mordenitul pur și prin unirea punctului corespunzător de pe ordonată cu originea axelor, se obține dreapta etalon, pe care se pot citi concentrațiile în mordenit și analcim ale probelor de analizat.

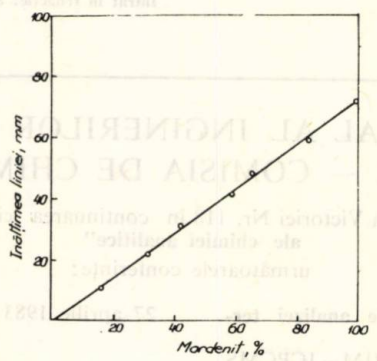


Fig. 1. Variația înălțimii liniei de difracție (d = 3,97 Å), în raport cu conținutul de mordenit.

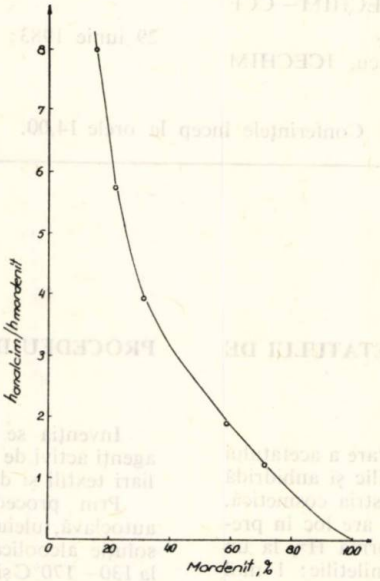


Fig. 2. Curbă etalon pentru determinarea conținutului procentual de mordenit.

Înălțimea liniilor de difracție variază însă cu conținutul în apă al probelor, fiind maximă pentru produsele uscate. Apa absoarbe o parte din energia razelor X. Din această cauză, metoda presupune ca proba de analizat să conțină aceeași cantitate de umiditate ca și probele utilizate pentru curba etalon. Pentru a elimina acest inconvenient, conținutul de analcim și mordenit din probele de analizat se poate determina pe baza înălțimii liniei d = 3,44 Å din spectrul analcimului și a liniei d = 3,45 Å din cel a mordenitului. În acest scop, se prepară probe cu conținut determinat în analcim și mordenit, după care se supun analizei difractometrice. În spectrele obținute, se identifică liniile d = 3,44 Å și d = 3,45 Å, corespunzătoare celor două faze cristaline și se măsoară înălțimea lor. Cu ajutorul acestor date, se trasează curba din figura 2 unde, în ordonată, s-a luat raportul dintre înălțimea liniei d = 3,44 Å, corespunzătoare analcimului, și înălțimea liniei d = 3,45 Å, corespunzătoare mordenitului. Această metodă elimină inconvenientele procedeului anterior. Conținutul de apă din probă influențează în egală măsură înălțimea celor două linii de difracție și face ca raportul celor două mărimi să nu-și modifice valoarea. Folosirea celor două linii de difracție, foarte apropiate în spectru, face ca eroarea, datorată aparatului de raze X, să fie aceeași pentru ambele linii. Metoda prezintă sensibilitate foarte bună pentru un conținut de 20—100% mordenit.

În cazul în care probele de analizat conțin și material amorf sau alte faze cristaline, conținutul acestora se determină cu ajutorul curbei din figura 1. În acest scop, la amestecuri determinate de analcim și mordenit, obținute din produse pure, se adaugă, în diferite proporții, material amorf, de exemplu, gel aluminosilicic deshidratat și se trasează curba etalon, trecînd în abscisă conținutul procentual de material amorf. Datele, obținute pe această cale, sînt mult mai precise decît metoda microscopică și pot fi utilizate pentru corecția conținutului de mordenit și analcim, determinat pe baza curbei din figura 2.

Bibliografie

1. SAND, L. B., „Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 71.
2. DOMINE, D., QUOBEX, J., „Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 78.

Intrat în redacție: 20. VI. 1981

Dr. chim. PETRU ONU, chim. DUMITRU GÂNJU și dr. chim. NICOLAE NAUM, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

STELIANA CREȚU, NICOLAIE DUMITRU

Considerații cu privire la sinteza γ-dietilpropilendiaminei

Dialchilpropilendiaminele se sintetizează cu randamente ridicate prin reacția de cianetilare a aminelor secundare cu acrilonitrilul, urmată de hidrogenare catalitică a cianaminei [1], conform reacțiilor:

$$R_2NH + CH_2 = CH - CN \rightarrow \rightarrow R_2N\,CH_2\,CH_2 - CN \quad (1)$$

$$R_2N\,CH_2CH_2 - CN + {}_2H_2 \rightarrow \rightarrow R_2N\,CH_2CH_2 - CH_2NH_2 \quad (2)$$

Materiile prime pentru obținerea γ — dietilpropilendiaminei prin fazele cianetilare — hidrogenare, respectiv dietilamina, acrilonitrilul și hidrogenul, sînt ușor accesibile. Procedeul experimentat, în trepte, fără faze de purificare intermediare, se realizează într-un reactor de presiune, confecționat din oțel Cr—Ni, prevăzut cu agitator electromagnetic, încălzire prin manta, termoreglare, dispozitiv de alimentare cu amoniac și cu hidrogen.

Pentru alegerea variantei optime de obținere a γ-dietilpropilendiaminei din dietilamină și acrilonitril prin fazele cianetilare—hidrogenare, se prezintă, comparativ, în tabelul 1 procedeele experimentate pe faze, conform datelor de literatură (varianta I—III) și a variantelor propuse de autori ($IV/_1$, $IV/_2$, V) [2—4].

În urma studiului experimental comparativ cu privire la sinteza γ-dietilpropilendiaminei prin mai multe variante de lucru, se prezintă unele considerații cu privire la această sinteză în funcție de condițiile de reacție, de randamentele obținute, de unele aspecte tehnologice.

Temperatura de reacție variază în funcție de metoda de cianetilare utilizată și influențează randamentul și calitatea cianaminei și, respectiv, a diaminei. Astfel, temperatura de regim de 50°C (conform variantei I) conduce la produse finite de puritate mare și la un randament bun (93%), dar timpul total de reacție, la faza de cianetilare, de 72 ore este deosebit de neeconomic. La temperatura de reacție corespunzătoare refluxului total (varianta II) și la un timp de reacție de 8 ore, se obține un randament în cianamină doar de 71%. În cazul variantei III, la temperatura de 80°C, timp de 30 min, după care reacția este definitivată la temperatură de −5···−15°C, timp de 8 ore, se obține un randament de 89%. În variantele IV, într-un regim termic cuprins între 62 și 92°C, timp de 7—8 ore, urmat de 24 ore repaus, la temperatura de 24°C, se obțin randamente de 90—94%. În sistem închis, varianta V, la temperatura de 70—85°C și la un timp de 5 ore se obțin randamente de 90—95%.

Conf. dr. ing. STELIANA CREȚU și ing. NICOLAIE, DUMITRU Academia de studii economice — București.

Timpul de reacție. La faza de cianetilare, timpul variază în limite largi, respectiv de la 5 la 72 ore, în funcție de condițiile de reacție aplicate. Timpul total de reacție la faza de hidrogenare se consideră egal cu 4 ore și este alcătuit atît din timpul de hidrogenare efectivă, cît și din timpul necesar alimentării cu hidrogen pe parcursul reacției. În varianta V, faza de cianetilare în sistem închis prezintă timpul de reacție la fază cel mai redus, la un randament foarte bun, comparabil

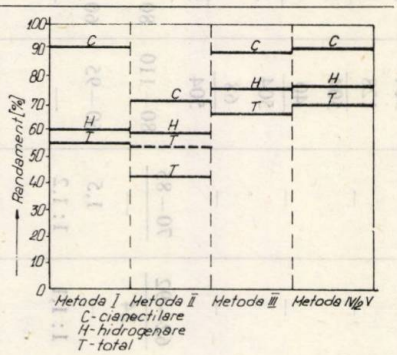


Fig. 1. Compararea randamentelor în produs în sinteza γ — dietilpropilendiaminei prin diferite variante de lucru.

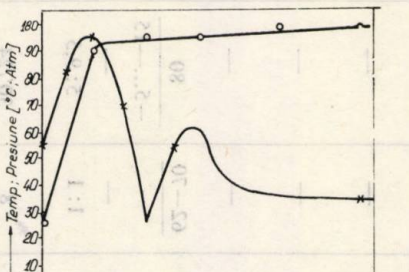


Fig. 2. Variația temperaturii și a presiunii, în timpul reacției de hidrogenare a cianaminei, conform variantei V.

cu celelalte variante de lucru. De aceea, se consideră că această variantă de lucru este cea mai bună pentru obținerea cianaminei în condiții economice. De asemenea, această variantă permite și scurtarea timpului total prin reducerea operațiilor de manipulare și transvazare a reactanților, întrucît ambele faze se desfășoară în același utilaj.

Condiționarea materiei prime. În variantele propuse de autori s-au utilizat materii prime necondiționate în mod special, respectiv acrilonitril nedistilat pe naftenat de cupru și dietilamină (DEA), anhidră tehnică, nedistilată, spre deosebire de variantele prezentate în literatură (I—III) [2—3].

Randamentele în produs. Din analiza randamentelor în produs obținute în cele cinci variante de sinteză studiate, se consideră că pentru faza de cianoetilare doar cele obținute în variantele I, IV și V sînt bune, încadrîndu-se între 90 și 95%.

În cadrul reacției de hidrogenare, randamentele diferă în funcție de utilizarea solventului (cu sau fără metanol), de gradul de saturare a masei de reacție cu amoniac, de cantitățile de catalizator și puritatea acestuia. Datorită hidrogenării în mediu de amoniac, în toate cazurile se obțin randamente cuprinse între 60 și 86%, față de 45—50% cît s-ar obține în lipsa amoniacului. Hidrogenările în lipsa solventului s-au realizat cu randamente de 76—86%.

Din analiza datelor experimentale rezultă că randamente optime de cianamină și diamină se obțin în următoarele condiții de reacție:

— reacție în sistem închis la faza de cianetilare (varianta V),

— hidrogenarea cianaminei fără solvent, în prezența catalizatorului Ni-Raney 10—12 g/l mol cianamină, adăugat la faza inițială de încărcare a reactanților (acrilonitril și dialchilamină) în reactorul universal;

— purjarea și saturarea masei de reacție cu amoniac la 610 at și 80°C, cel puțin de două ori înainte de începerea fazei de hidrogenare;

— menținerea temperaturii de regim în timpul hidrogenării în intervalul 80—110°C;

— presiunea de lucru la faza de hidrogenare: 30—70 at.

În figura 2 se arată variația temperaturii și a presiunii în timpul reacției de hidrogenare a acianaminei în varianta V.

Probleme tehnologice. Varianta I prezintă avantajul unui randament ridicat, dar timpul de reacție de 72 ore, deosebit de mare, implică consum de energie și supravegherea regimului termic pe tot parcursul procesului și, respectiv, lucrul în trei schimburi. De asemenea, utilizarea unui mare exces de dietilamină, care trebuie recuperată după terminarea reacției, necesită o mărire a consumului de energie, a investițiilor suplimentare necesare pentru instalațiile de recuperare — purificare.

Varianta II, deși prezintă un randament scăzut la faza de cianetilare, este avantajoasă din punctul de vedere al timpului scurt de reacție și al asigurării continuității procesului.

Varianta III prezintă un randament ridicat, dar datorită faptului că se lucrează cu aceeași masă de reacție, în regimuri termice foarte diferite și la timpi scurți de trecere de la un regim la altul, necesită un consum mare energetic, prezintă deficiențe de manipulare și nu poate asigura continuitatea procesului tehnologic. Excesul mare de acrilonitril utilizat

Tabelul 1

VARIANTE DE LUCRU ÎN PROCESUL DE OBȚINERE A γ-DIETILPROPILENDIAMINEI

Nr. crt.	Condiții de reacție	Variante de proces											
		Cianetilare						Hidrogenare					
		I	II	III	IV/1	IV/2	V	I	II	III	IV/1	IV/2	V
1	Materie primă												
	— Acrilonitril (AN): distilat, g	424	106	209	54	116	—	—	—	—	—	—	—
	— Acrilonitril: nedistilat, g	—	—	—	—	—	127,2	—	—	—	—	—	—
	— DEA 99,98% anhidră, g	1000	146	184	73	146	146,0	—	—	—	—	—	—
	— Hidrogen, g/g cianamină	—	—	—	—	—	—	16/504	16/504	17/504	16/504	10/236	20/504
	— Alcool metilic, g/g cianamină	—	—	—	—	—	—	128/504	128/504	—	128/504	—	—
	— Catalizator Ni-Raney, g/g cianamină	—	—	—	—	—	—	40/504	40/504	40/504	40/504	20/236	40/504
	— Amoniac, g/g cianamină	—	—	—	—	—	—	68/504	70/504	68/504	68/504	40/236	70/504
2	Temperatura reacție/repaus, °C	50/24	62—70/—	80/—5...—15	62—92/24	62—92/24	70—85/—	80—110	80—110	80—110	80—110	80—110	85—110
3	Presiune, at	—	—	—	—	—	1,5	60—95	60—95	60—95	60—95	60—95	30—70
4	Raport molar DEA: AN	13,7:8	1:1	5:9,5	1:1,1	1:1,1	1:1,2	—	—	—	—	—	—
5	Timp de reacție, h												
	reacție	24	8	30'/24	7	8	5	50'	50'	50'	50'	45'	45'
	repaus	48	—	—	24	24	—						
	total	72	8	24,5	31	32	5	4,0	4,0	4,0	4,0	3,5	3,5
6	Randament pe fază, %	93	71	89	90	94	90—95	60	59,0	75,0	56	76,0	86,0
7	Randament total, %	—	—	—	—	—	—	55,6	42,2	65,0	55,2	69,5	85,0

Tabelul 2

CARACTERISTICILE CIANAMINEI (β- DIETILPROPIONITRILULUI)

Nr. crt.	Caracteristici	Obținut	Teoretic
1	Temperatură de fierbere la 735 col Hg, °C	196	196
2	Indice de refracție n_D^{20}	1,4355	1,4356
3	Masa moleculară, g	126,1	126,2
4	Temperatura de topire picrat, °C	85	85

Tabelul 3

CARACTERISTICILE γ-DIETILPROPILENDIAMINEI

Nr. crt.	Caracteristici	Obținut	Teoretic (DIN 51751)
1	Interval de distilare la 760 col Hg, °C	168—171,5	168—171
2	Densitate d_4^{20}, g/cm³	0,8254	0,8264
3	Indice de refracție n_D^{20}	1,4401	1,4419
4	N_{KJ}, %	21,35	21,54
5	$N_{sec+tert.}$, %	11,08	11,10
6	N_I, %	9,88	10,44
7	Picrat t_t, °C	193,0—193,5	193,5—194
8	Punct de inflamabilitate, °C	51,1	51,1

în acest caz și care trebuie recuperat, creează, de asemenea, dificultăți tehnologice.

Variantele IV prezintă randamente superioare în produs finit — cianamina este obținută, însă, la timpi de reacție relativ mari; de asemenea, prezintă discontinuitate în realizarea ambelor faze și necesitatea transvazării cianaminei în reactorul de hidrogenare. Acest aspect apare, de altfel, în toate variantele I—IV.

Varianta V, care utilizează un singur reactor pentru realizarea ambelor faze, se desfășoară cu timpi totali de reacție la valorile cele mai mici și cu randamentele cele mai mari; nu necesită transvazări de materiale și nici instalații suplimentare pentru purificări sau recuperări de reactivi sau de solvent. În această variantă de lucru, toți reactanții se alimentează la faza inițială, inclusiv catalizatorul pentru hidrogenare. După efectuarea reacției de hidrogenare și purjarea reactorului, dietilpropilendiamina se filtrează de catalizatorul care trece la faza de regenerare și se poate utiliza la o nouă fază de hidrogenare.

Dietilpropilendiamina s-a purificat în toate variantele prin distilare. În tabelele 2 și 3 se dau caracteristicile cianaminei și, respectiv, ale γ-dietilpropilendiaminei sintetizate.

Concluzii

Comparînd variantele de sinteză a γ-dietilpropilendiaminei din punctul de vedere al condițiilor de reacție, al randamentelor în produs, al timpului de reacție total și al caracteristicilor produselor finite, rezultă faptul că varianta V este cea mai indicată pentru această sinteză. În vederea scurtării timpului de reacție și pentru asigurarea procesului tehnologic în flux continuu, cu un randament de 85—90%, se consideră optime următoarele condiții de lucru pentru sinteza diaminei din acrilonitril și dietilamină:

— amestecarea reactanților la faza de cianoetilare, inclusiv a catalizatorului de hidrogenare, la raport molar DEA: AN = 1: 1,2 și, respectiv, 10—12 g/l mol cianamină — catalizator Ni Raney;

— reacție în sistem închis — desfășurarea fazei de cianetilare la o temperatură cuprinsă între 70 și 85°C, timp de 5 ore, răcire, purjarea acrilonitrilului;

— saturarea masei de reacție cu amoniac și desfășurarea reacției de hidrogenare la presiune de 30—70 at și 85—110°C, timp de 3—4 ore;

— separarea diaminei de catalizator prin filtrare și purificare prin distilare.

Conform procedeului propus, se pot sintetiza și alte diamine inferioare: dimetilpropilendiamină, dipropilpropilendiamină etc.

Procesul tehnologic prezintă importanță, întrucît γ-dietilpropilendiamina este o materie primă importantă pentru sinteza unor inhibitori de coroziune și a substanțelor tensioactive cu caracter antistatic și emolient.

Bibliografie

1. CREȚU, S., Buletin de fizică și chimie al Societății de științe fizice și chimice din R.S.R., III, 1979 p., 231.
2. BRUSON, H. A., Org. Reactions 5, 1949, p. 79.
3. KURTZ, P., Houben-Weyl, VII, 1952, p. 340.
4. CREȚU, S., DRIMUȘ, I., Brevet R.S.R. nr. 70925, 1976.

Intrat în redacție: 27. IV. 1982

NICOLAE RĂȘANU, BIRSEN HAGI MEMET, EMILIA MACSINIUC

Obținerea hidrocarburilor din metanol

Progresele obținute în gazificarea cărbunilor [1,2] și în convertirea gazului de sinteză în metanol [3], în condițiile în care întreaga omenire este preocupată de epuizarea accelerată a rezervelor de petrol și de gaze naturale, îi rezervă metanolului un loc important între materiile prime de viitor, nu numai pentru obținerea de carburanți, ci și pentru obținerea unor hidrocarburi utile, care astăzi se obțin din petrol sau gaze naturale.

Cercetările de convertire a metanolului în hidrocarburi sînt de dată relativ recentă. În 1962, Mattox [4] a observat că la deschiderea metanolului pe un zeolit se formează, alături de dimetileter, și cantități mici de olefine inferioare. Rezultate asemănătoare s-au obținut ulterior pe diferite forme cationice de zeoliți [5,6].

În lucrare se prezintă rezultatele obținute la deshidrarea metanolului pe cinci catalizatori, unii dintre ei fiind utilizați la obținerea de alchene din alcooli.

* Dr. chim. NICOLAE RĂȘANU, dr. chim. BIRSEN HAGI MEMET, EMILIA MACSINIUC, Institutul de învățămînt superior — Constanța.

Partea experimentală

Pentru determinările efectuate s-a folosit o instalație inox formată din evaporator, reactor și condensator. Gazele au fost colectate într-un gazometru și analizate cromatografic, iar condensul a fost prins într-un flacon de sticlă. Metanolul a fost introdus în reactor cu un debit de 0,5—0,8 ml/min. S-a lucrat la presiune normală și la temperatura de 350°C și, respectiv, de 400°C.

Alumina activă utilizată a fost obținută prin metodele cunoscute, iar ceilalți

Tabelul 1

CONVERSIA METANOLULUI PE DIFERIȚI CATALIZATORI

Catalizator / Temperatură, °C	Alumină activă		Pt—Rh depus pe alumină		Sită moleculară		Aluminosilice	
	conv. %	debit, ml/min.	conv. %	debit, ml/min	conv. %	debit, ml/min.	conv. %	debit, ml/min.
350	53	0,8	93	0,8	47	0,3	60	0,8
400	53	0,5	94	0,5	36	0,5	63	0,5

hidrocarburilor cu masă moleculară mare, deoarece pentru obținerea unor astfel de hidrocarburi trebuie să se lucreze la temperaturi mai mici. În gazele de reacție concentrația de hidrocarburi este constantă, cu excepția celor rezultate de al deshidratarea metanolului pe bentonită, unde nu se constată prezența hidrogenului.

Concluzii

În urma deshidratării metanolului pe catalizatorii luați în lucru se obțin gaze cu un conținut de 94—95% hidrocarburi, repartiția diferitelor fracțiuni de hidrocarburi în gazele de reacție fiind

Tabelul 2

PRODUSELE REZULTATE LA DESHIDRATAREA METANOLULUI PE DIFERIȚI CATALIZATORI

Catalizatori	Alumină activă		Pt — Rh depus pe alumină		Aluminosilice		Sită moleculară		Bentonită
T, °C / Produse, %	350	400	350	400	350	400	350	400	350
C_1	urme	8,79	85,40	58,38	8,27	10,22	urme	0,88	50,19
C_2	0,27	2,68	0,25	33,70	9,51	12,17	0,22	2,75	8,62
C_3	0,08	0,98	0,24	0,98	2,64	5,84	urme	2,87	0,87
C_4'	5,09	2,27	0,12	0,78	9,29	10,41	urme	3,31	4,18
iC_4	88,56	79,27	0,25	0,15	8,38	11,56	20,93	2,38	0,85
nC_4	0,69	urme	1,25	0,31	1,69	2,38	44,25	46,40	1,56
$1 + iC_4'$	—	—	7,25	0,32	47,83	32,71	—	—	31,37
tr-C_4'	—	—	—	0,16	0,77	2,66	15,2	18,69	—
cis-C_4'	—	—	—	0,08	4,82	4,61	12,44	17,54	urme
i-C_5	—	—	—	—	0,27	0,90	0,96	—	1,46
n-C_5	—	—	—	—	0,31	0,16	1,00	—	0,8
C_5^+	0,13	0,33	—	—	1,05	0,17 0,44 0,59	—	—	—
H	5,18	5,18	5,18	5,18	4,60	6,45	5,18	4,49	—

catalizatori sînt catalizatorii utilizați curent în procesele de prelucrare a petrolului.

Rezultate și discuții

Conversiile metanolului pe catalizatorii utilizați sînt, în general, mici (tabelul 1). În condițiile de lucru în care s-a experimentat produsele rezultate din reacție sînt mult influențate de natura catalizatorului. Astfel, la deshidratarea metanolului pe alumină activă, produsul de bază a fost izobutanul, care s-a format în proporție de 88%. Rezultate interesante s-au obținut pe aluminosilice, unde s-au format hidrocarburi C_1—C_5, fracțiunea C_5^+ crescînd pînă la 1,05—1,15%. În același timp, proporția mare în fracțiune iC_4 și $1 + iC_4$ ar putea permite obținerea de benzine prin reacții de alchilare.

În cazul deshidrării metanolului pe sită moleculară, predominante sînt butenele. Pentru temperatura de 400°C, concentrația butenelor în produse de reacție este apropiată de concentrația butenelor în produse de reacție de la dehidrogenarea catalitică a n-butanului. Pentru ceilalți catalizatori utilizați predominante sînt fracțiunile C_1, C_2.

În tabelul 2 se poate vedea că ridicarea temperaturii defavorizează formarea influențată de natura catalizatorului și de temperatura de reacție.

Pe catalizatorii luați în lucru se obțin fracțiunile C_1—C_5, fracțiunea C_5^+ formîndu-se în procente de pînă la 1,15%, numai în cazul utilizării aluminosilicei.

Bibliografie

1. BUSKIES, U., SUMMERS, F., Erdöl Kohle 31, nr. 10; oct., 1978, p. 474.
2. BUIVIDAS, L. J., KEILLOG, M. W., CEP, mai 1981, p. 44.
3. COCIAȘU, C. A., DUMITRESCU, A., Rev. Chim. 23, 1972, p. 339.
4. MATTOX, J. W., Brevet S.U.A. 3036134, 1962.
5. CHANG, C. D., SILVESTRI, A. J., J. Catalysis 33, nr. 1, 1977, p. 249.
6. CHANG, C. D., SILVESTRI, A. J., SMITH, R. L., Brevet S.U.A. 3928483, 1975.

Intrat în redacție: 19.VII.1982

CONSTANTIN I. CHIRIAC

O metodă simplă pentru sinteza nitrililor aromatici din aldehide

Cele mai multe metode pentru sinteza nitrililor din aldehide folosesc ca fază intermediară tratarea cu hidroxil amină, urmată de izolarea şi deshidratarea oximelor respective cu diferiţi reactanţi, ca: cloroformiat de fenil [1], benzen sulfoclorură [2], carbodiimide [3], tricloracetonitril [4], trifenilfosfină — tetraclorură de carbon [5], 1,1-carbonildi-imidazol [6], hexametil — fosfortriamidă [7] etc.

Partea experimentală

La o soluţie de 8,16 g (0,06 moli) *p*-anisaldehidă în 10 ml NMP, se adaugă sub agitare 4,58 g (0,066 moli) clorhidrat de hidroxilamină. Se încălzeşte 1 oră, la 100—110°C şi apoi 3—4 ore, la 135—145°C, de asemenea sub agitare. După terminarea reacţiei, soluţia obţinută se toarnă încet, încă caldă, în 60—70 ml apă, răcită cu gheaţă sub agitare, cînd precipită *p*-metoxibenzonitrilul. După 1 oră de agitare, se filtrează şi se spală de trei ori cu cîte 20—30 ml apă distilată. După o esorare cît mai completă, produsul se usucă, mai întîi la temperatura camerei, apoi la 35—40°C, sub vacuum. Rezultă 7 g *p*-metoxibenzonitril, cu p.t. 58—60°C (p.t. al amestecului cu *p*-metoxibenzonitril pur nu a scăzut). Randamentul este de 89% (calculat faţă de aldehida luată în lucru).

Analiză: Calculat pentru C_8H_7ON;
C.72,18; H.5,26; N.10,52%.

găsit: C.72,26; H.5,17; N.10,11%.

În condiţii similare, au fost obţinuţi şi ceilalţi nitrili prezentaţi în tabelul 1, cu excepţia *p*-clorbenzonitrilului şi *p*-dimetilaminobenzonitrilului, unde s-au folosit 15 ml NMP.

Tabelul 1

NITRILI AROMATICI DIN ALDEHIDELE CORESPUNZĂTOARE PRIN ÎNCĂLZIRE CU HIDROXILAMINĂ ÎN NMP

Aldehide	Nitrili[a] randament,[b] %	p.t.,[c] °C	p.t. sau p.f.,[d] °C
p-$CH_3O-C_6H_4-CHO$	89	59—60	59—60 [9]
o-$Cl-C_6H_4-CHO$	76	42—44[e]	42—43
p-$Cl-C_6H_4-CHO$	89	92—94	93—94 [8]
m-$Br-C_6H_4-CHO$	83	36—38[e]	38—39
p-$CH_3-C_6H_4-CHO$	86	57—59	58—59 [8]
m-$Cl-C_6H_4-CHO$	81	38—40[e]	38—39
p-$(CH_3)_2N-C_6H_4-CHO$	75	75—77[e]	75—76
C_6H_5-CHO	74	191—192/760 mm	191—193/760 mm

a) Nitrilii rezultaţi au fost identificaţi prin compararea p.t. şi a spectrelor în IR cu mostre autentice.
b) Randamente calculate faţă de aldehida luată în lucru.
c) Înainte de recristalizare.
d) Din „Beilstein Handbuch der organischen Chemie".
e) După recristalizare.

Rezultate şi discuţii

În această lucrare, se prezintă o metodă simplă de sinteză a nitrililor aromatici, pornind direct de la aldehidele corespunzătoare, din care, prin încălzire cu hidroxilamină în N-metil-2-pirolidonă (NMP), rezultă nitrilul respectiv, fără intervenţia vreunui reactant de genul celor enumeraţi. Astfel, prin încălzirea *p*-anisaldehidei (1 mol) cu clorhidrat de hidroxilamină (1,1 moli) în NMP, la 125—145°C, rezultă *p*-metoxibenzonitrilul cu randament bun. În această reacţie, se formează, mai întîi, oxima *p*-anisaldehidei „in situ", care se deshidratează termic mai departe. S-a verificat reacţia procedîndu-se la încălzirea oximei pure a anisaldehidei în NMP, rezultînd nitril, de asemenea cu randament mare.

Prezenţa NMP, ca solvent aprotic dipolar, este necesară, deoarece, în alte tipuri de solvenţi, reacţia este negativă sau cu produse impure. Acest solvent mai prezintă avantajul că este miscibil cu apa, astfel că, la sfîrşitul reacţiei, produsul final este uşor de obţinut prin precipitare cu apă.

În urma acestor investigaţii, se propune următorul mecanism de reacţie:

$$Ar-CHO + NH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{100-110^\circ C} \rightarrow$$

$$Ar-CH=NOH \xrightarrow[-H_2O]{135-145^\circ C} Ar-CN$$

Un procedeu general de sinteză a nitrililor prin această metodă constă în încălzirea unei soluţii de 1 mol (I) şi 1,1 moli $NH_2OH \cdot ClH$ în NMP. Încălzirea se execută în două trepte; mai întîi, 1 oră, la 100—110°C, cînd se formează oxima, şi apoi, 3—4 ore, la 135—145°C, cînd are loc deshidratarea termică la nitril. Reacţia necesită un mic exces, de 0,1 moli. hidroxilamină, pentru transformarea completă a aldehidei în oximă. Excesul de hidroxilamină nereacţionată este uşor îndepărtat, la sfîrşitul reacţiei, prin precipitare cu apă, în care este solubilă. Tabelul 1 prezintă nitrilii aromatici obţinuţi prin această metodă.

În marea lor majoritate, nitrilii obţinuţi au puncte de topire corespunzătoare, iar randamentele variază între 74 şi 89%.

Prin această sinteză simplă, s-au obţinut nitrili aromatici, direct din aldehide evitîndu-se atît sinteza şi izolarea oximelor corespunzătoare, cît şi folosirea unor reactanţi deosebiţi pentru deshidratare Încălzirea în NMP, la o temperatură moderată, de 135—145°C, înlocuieşte cu succes această ultimă fază.

Bibliografie

1. PROKICAK, J. M., FORTE, P. A., Can. J. Chem., **49**, 1971, p. 1321.
2. FOXTER, M. O., JUDD, H. M., J. Chem. Soc., 1910, p. 254.
3. VOWINEKEL, E., BARTEL, J., Chem. Ber., **107**, 1974, p. 1221.
4. WONG, C. M., J. Org. Chem. **38**, 1973, p. 2241.
5. APPEL, R., KLEINSTÜCH, R., Chem. Ber., **104**, 1971, p. 2025.
6. FOLEY, H. G., DALTON, D. R., Chem. Comm., 1973, p. 628.
7. VESTERAGER, N. O., PEDERSEN, E. B., Tetrahedron, **30**, 1974, p. 2514.
8. OLAH, G. A., FUNG, A. P., Synthesis, nr. 8, 1980, p. 658.
9. HUNT, J. H., Chem. Ind., 1961, p. 1873.

Ing. CONSTANTIN CHIRIAC, Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.

Intrat în redacţie: 30. VI. 1982

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

O prognoză privind evoluția consumului mondial de cauciuc sintetic

Conform unei prognoze recente elaborată de Institutul internațional al producătorilor de cauciuc sintetic (IISRP) consumul mondial de cauciuc sintetic va crește cu un indice mediu anual de 3,7% în perioada 1983—1990. Conform aceluiași studiu, consumul mondial de cauciuc sintetic a atins 7,99 mil. t în anul 1981 și se apreciază că va crește la 11,6 mil. t în anul 1990. Din consumul mondial total al anului 1981, 5,274 mil. t reprezintă consumul țărilor lipsite de o economie planificată centralizat, iar 2,716 mil. t, consumul țărilor cu o economie planificată centralizat. La nivelul anului 1985 consumul mondial total de cauciuc sintetic este estimat la 9,765 mil. t, din care 6,277 mil. t. în țările lipsite de o economie planificată centralizat și 3,488 mil. t, în țările cu o economie planificată centralizat. Prognoza pe sortimente indică faptul că locul predominant în consumul mondial de cauciuc sintetic va continua să-l dețină cauciucul butadienstirenic, ponderea acestuia fiind de 54%. Ca urmare, indicele mediu mondial de creștere a consumului de cauciuc butadienstirenic va fi de 3,5% pînă la sfîrșitul actualului deceniu, atingînd 3,5 mil. t în anul 1900. Cel de-al doilea sort de cauciuc ca importanță este cauciucul polibutadienic, al cărui consum se apreciază că va crește de la 881 000 t în anul 1981, la 1 240 000 t în anul 1990.

Dintre consumatori, se apreciază că industria anvelopelor va continua să dețină primul loc, cu 55% din consumul total, urmată de industria articolelor tehnice din cauciuc (benzi transportoare, furtunuri etc.) și de cea a încălțămintei. (E.C.N. 1035/82).

M.L.

Unele aspecte privind eficiența economică a industriei chimice vest-europene

În ultimele luni, tot mai multe companii chimice vest-europene au dat publicității pierderile pe care le-a înregistrat în ultimii ani și măsurile de restrîngere a activității prin închiderea unora dintre instalații, care aduceau cele mai mari pierderi.

Astfel, principala companie chimică franceză Rhône-Poulenc a înregistrat în anul 1981 o pierdere de 335 mil. franci, cu toate că valoarea vînzărilor a crescut în comparație cu anul 1980 cu 19%.

Trebuie menționat faptul că această companie a înregistrat în anul 1980 o pierdere de 1,9 mrd. franci și că a luat în consecință măsuri deosebite în anul 1981 pentru lichidarea tuturor pierderilor.

În primele luni ale anului 1982, această companie a semnalat, de asemenea, o creștere a prețurilor materiilor prime pe care nu a reușit să o recupereze prin prețurile de vînzare ale unor produse finite, situație în care a suferit pierderi în continuare. În prezent, se studiază posibilitatea restructurării producției în vederea fabricării numai a acelor produse la care se pot acoperi, prin prețurile de livrare, costurile de fabricație.

Compania vest-germană Hoechst a anunțat că sectorul de materiale plastice a înregistrat anul trecut o pierdere de 220 mil. mărci, situație ce a determinat închiderea a două instalații, ceea ce a redus producția de polietilenă de înaltă densitate a acestei companii cu 80 000 t/an.

În cadrul unui program mai amplu de raționalizare, această companie a oprit recent și o instalație de polistiren de 30 000 t/an amplasată la Breda, în Olanda.

Compania Hoechst a înregistrat pierderi și la instalațiile de polimeri pe care le deține în Texas, S.U.A., unde cererile de produse sînt într-o continuă scădere, afectînd astfel nivelul prețurilor de livrare.

În ceea ce privește investițiile pentru noi instalații, și acestea au fost reanalizate, sub influența actualei conjuncturi de pe piața vest-europeană. Printre proiectele abandonate figurează și cele ale unei instalații de proteine monocelulare de uz uman, cu o capacitate de producție de 20 000 t/an, precum și unele proiecte din domeniul monomerilor realizați din materii prime petrochimice.

E.C.N. 1031—33/82.

M.L.

• tehnico-științifice

Unele reglementări privind manipularea și utilizarea produselor chimice în străinătate

În țările ce dispun de o industrie chimică dezvoltată, în ultimele decenii, numărul produselor chimice noi ce apar anual pe piață, este într-o continuă creștere. Astfel, în R. F. Germania, numărul mediu anual de produse chimice noi este de 250, în Anglia de 150—200, iar în Franța, de circa 150. Pe ansamblul Pieții comune, numărul total de produse chimice noi ce apar anual pe piață variază, în ultimii ani între 600 și 800. Întrucît s-a constatat că, odată cu lansarea lor, deși sînt precizate în general domeniile de utilizare, nu sînt studiate suficient o serie de aspecte legate de folosirea acestora, ca, de exemplu, toxicitatea sau influența utilizării lor asupra mediului înconjurător, în piața comună s-a hotărît introducerea unor reglementări legale, adaptate după specificul fiecărei țări membre.

În aceste condiții, în R. F. Germania, a intrat în vigoare, la începutul anului 1982, așa-numita „lege a chimicalelor" care cuprinde în principal notificările ce trebuie făcute, odată cu lansarea noilor produse chimice, precum și clasificarea, ambalarea și manipularea acelora care prezintă pericole pentru om sau pentru mediul înconjurător. Noua lege cuprinde, de asemenea, obligațiile ce revin producătorilor, atît pentru substanțele existente (definite ca lansate pe piață între 1 ianuarie 1971 și 18 septembrie 1981), cît și pentru substanțele noi (definite ca lansate pe piață după 18 septembrie 1981). De la aceste obligații sînt exceptate, întrucît sînt supuse altor reglementări existente, substanțele medicamentoase, cosmetice, precum și aditivii alimentari, cînd acestea sînt utilizate exclusiv în medicină și în cosmetică. Dacă un astfel de produs este utilizat în alte scopuri decît cele menționate (și pentru care există reglementări corespunzătoare), ele trebuie notificate. Produsele chimice destinate exclusiv activității de cercetare, precum și cele comercializate în cantități mai mici de o tonă anual, sînt de asemenea exceptate. Exceptate sînt și produsele chimice noi, care nu sînt destinate pieții interne sau exportului într-una din țările membre ale Pieții comune. Ca exemplu de procedură, se citează o nouă esență de parfum. Dacă aceasta este folosită la fabricarea unui produs cosmetic, ea nu este supusă prevederilor legii noi, dar dacă este

folosită și la parfumarea unui detergent, această esență intră sub jurisdicția noii legi.
În Franța, o lege similară a intrat în vigoare încă din anul 1977, iar în Danemarca, anul trecut. În Olanda și în Anglia legi similare vor intra în vigoare pînă la sfîrșitul acestui an.
Apariția și intrarea în vigoare a acestor reglementări în R. F. Germania, încă de la 1.01.1982, respectiv, înainte de a intra în vigoare cele similare în Anglia, a avut implicații mari pentru exportatorii britanici de produse chimice, care au fost constrînși, pentru exportul destinat R. F. Germaniei, să adopte condițiile de ambalaj, manipulare și documentațiile privind toxicitatea conform noilor prevederi vest-germane.
Așa cum s-a mai menționat anterior, în cele cîteva țări ale Pieții comune în care s-au introdus deja reglementări privind circulația noilor produse chimice, acestea diferă de la o țară la alta, deși la elaborarea lor s-a ținut seama de necesitatea unificării acestora. Astfel, în Danemarca se recunosc numai testele toxicologice efectuate în țară și nu cele efectuate în alte țări, iar în Anglia și în R. F. Germania se admit numai testele toxicologice omologate de F.D.A. din S.U.A.
Reglementările din R. F. Germania prevăd că noile produse pot fi lansate pe piață, dacă înainte cu 45 de zile de la data lansării, s-au predat autorităților documentele de notificare, care, în principal, trebuie să cuprindă următoarele date:
— proprietățile fizico-chimice generale și cele legate de domeniul de utilizare a produsului, precum și datele legate de pericolul de incendii și explozie;
— proprietățile toxicologice ale produsului, incluzînd toxicitatea acută, iritarea pielii, sensibilizarea organismului, proprietăți mutagene și toxicitate subacută;
— proprietățile ecotoxicologice, incluzînd biodegradabilitatea și toxicitatea acută, la specii de viețuitoare acvatice.
Pentru substanțele noi, care se lansează pe piață în cantități mai mari de 100 t/an, dar sub 1000 t/an, sînt necesare teste suplimentare, cu privire la sterilitate, mutagenitate, teratogenitate și cancerigenitate, precum și teste mai detaliate privind ecotoxicitatea și biodegradabilitatea.
Dacă produsul nou se prevede a fi vîndut în cantitate de peste 1000 t/an, se solicită teste suplimentare, privind toxicitatea pe termen lung, la un număr mai mare de specii, adîncindu-se, în paralel, studiile cu privire la sterilitate și cancerigenitate, precum și cele privind toxicitatea, la organismele marine și o serie de specii de păsări.
Testele de toxicitate, mutagenitate, cancerigenitate etc. se efectuează în R. F. Germania de către marile companii chimice și farmaceutice, dotate corespunzător. În afara acestora, există șase institute independente, pentru testare, precum și unele institute de învățămînt superior, specializate în efectuarea anumitor teste.
Costul testelor pentru o substanță nouă este deosebit de mare și diferă, în funcție de tonajul ce se prevede a fi lansat pe piață anual, pentru produsele noi.
Conform unor estimări recente, costul testelor pentru un produs nou, al cărui volum de desfacere nu depășește anual 100 t, variază între 65 000 și 100 000 mărci, în timp ce costul testelor pentru un produs ce se prevede a fi vîndut la nivel de 100—1000 t/an, variază între 185 000 și 400 000 mărci. În cazul produselor noi din ultima categorie (cu o desfacere anuală de peste 1 000 t/an), costul testelor variază între 1 și 2 mil. mărci.
În aceste condiții, principala preocupare a întreprinderilor care lansează produse noi este de a găsi forme organizatorice adecvate pentru scurtarea duratei testelor și a costului acestora, întrucît, pentru companiile mici și mijlocii, toate aceste reglementări creează dificultăți în lansarea produselor noi. Una dintre căile de reducere a duratei testelor constă în inițierea acestora, chiar înainte de a se trece la fabricarea industrială a produsului nou, activitatea de testare, în special, în ceea ce privește toxicitatea, trebuind integrată în activitatea de cercetare a produsului nou, astfel ca, odată pusă la punct tehnologia de fabricație a acestuia, majoritatea testelor, și în special a celor de lungă durată, să fie efectuate.
De altfel, ca urmare a noilor prevederi, costul testelor și însăși activitatea de testare au început să fie înglobate în costuri și, respectiv, în durata activității de cercetare. Aceasta a apărut ca o necesitate, cu atît mai mult cu cît, din experiența acumulată pînă acum, s-a dovedit că, pe parcursul testării, pot apărea și surprize, care implică efectuarea de noi teste, de obicei, de mai lungă durată. Astfel, riscul cancerului, demonstrat pe un test de scurtă durată, implică noi cercetări, de durată mai îndelungată, pentru a se stabili dacă acest risc nu poate fi eliminat prin manipulări speciale ale produsului nou. Același lucru se întîmplă și în cazul depistării, printr-un test de scurtă durată, a unei toxicități ridicate sau a unei sensibilizări neobișnuite a organismului. De aceea, chiar pe parcursul cercetării tehnologice este necesară o colaborare continuă cu laboratoarele de testare, rezultatele testelor permițînd punerea la punct, încă din această fază, a unor metode de manipulare și ambalaj adecvate.
Și în trecut erau necesare teste privind toxicitatea produselor noi, dar ele erau limitate la un număr restrîns de substanțe, recunoscute ca periculoase, sau la anumiți solvenți. Prin noile reglementări, controlul toxicității produselor este extins la toate substanțele noi, precum și la amestecuri care conțin substanțe noi, un accent deosebit punîndu-se pe condițiile de manipulare și ambalare a acestora, cînd ele s-au dovedit a fi, sub o formă sau alta, toxice.
Prin noile reglementări, fabricanții de produse noi sînt obligați, de fapt, să determine, singuri sau cu ajutorul unor institute specializate, pericolele pe care le prezintă pentru om și pentru mediul înconjurător noile produse și să le integreze, în funcție de testele obținute, într-una din cele 14 clase de pericol stabilite prin lege.
Din experiența acumulată, a rezultat că o serie de substanțe cu o toxicitate cunoscută și care au fost utilizate ca atare, fără să creeze probleme deosebite, pot deveni deosebit de periculoase, în cazul în care sînt amestecate cu alte substanțe toxice și folosite sub această formă.
Prin noile reglementări, gradul de pericol al unui amestec se determină fie prin calcul, pe baza gradului de pericol al fiecărui component al amestecului, fie prin teste noi, efectuate cu întreg amestecul, fabricanții fiind obligați să pună la dispoziția autorităților toate datele necesare justificării introducerii noului produs într-una din cele 14 clase de pericol, prevăzute de lege.
Organele de stat examinează documentația prezentată și verifică corectitudinea încadrării noului produs în clasa de pericol propusă de producător, precum și mijloacele de manipulare și de ambalare propuse.
Problema cea mai dificilă, ce apare ca urmare a noii legi pentru produsele chimice, este cea a testelor biologice, care uneori sînt deosebit de complexe și implică ample interpretări: majoritatea testelor se fac pe animale standard, cu metode omologate de FDA. Cu toate acestea, fiind vorba de teste biologice, ele pot genera interpretări care, uneori, pentru elucidare, trebuie repetate pe loturi mai mari de animale, ceea ce duce, în mod curent, la creșterea duratei și a costului acestora.
În prezent, specialiștii toxicologi, biologi și chimiști, se străduiesc să optimizeze activitatea de testare, atît din punctul de vedere al duratei, cît și al costului, întrucît, în medie, pentru testarea cancerigenității, a mutagenității și a teratogenității sînt necesare, pentru o singură substanță, nu mai puțin de 500 de animale standard de laborator.
În studii mai complexe, practica a dovedit că testarea biologică nu se poate limita numai la rozătoarele crescute în condiții standard (șoareci, hamsteri etc.) ci sînt necesare și alte specii ca pisici, cîini etc., întrucît efectul toxic poate apare numai la una din specii, în timp ce la celelalte specii nu apare. Un exemplu reprezentativ de astfel de situație îl constituie efectul teratogen al talidomidei, care nu a putut fi pus în evidență decît pe cîinii de vînătoare.
Dificultățile menționate au determinat marile companii de medicamente, care sînt dotate cu laboratoare și specialiștii necesari, să inițieze o amplă activitate de cercetare, pe linia găsirii unor noi teste biologice cu un grad de certitudine mai mare și care să necesite un număr cît mai redus de animale de laborator.
Prima companie care a anunțat inițierea unor ample cercetări sistematice în

această direcţie este Hoffmann-La Roche şi se aşteaptă ca, în curînd, alte companii să îi urmeze exemplul. Guvernul vest-german, sprijină această acţiune acordînd anual premii importante pentru cele mai bune teste toxicologice care implică un număr mai redus de animale de laborator. Una din căile de realizare a acestui obiectiv constă în obţinerea unui număr maxim de informaţii de pe acelaşi lot de animale, realizînd, în paralel, mai multe teste care nu se influenţează reciproc. O altă cale, de asemenea mai ieftină, constă în efectuarea de teste toxicologice pe culturi de ţesuturi. Această metodă tinde să fie extinsă ori de cîte ori este posibil.

O altă direcţie de cercetare, pe linia scurtării duratei testelor şi a ieftinirii acestora, este axată pe testele de cancerigenitate. În prezent se cunosc peste 100 de teste de scurtă durată privind mutagenitatea. Trebuie menţionat faptul că nici un test omologat pînă în prezent nu este complet concludent în ceea ce priveşte efectul cancerigen, datorită mecanismelor de acţiune diferită a substanţelor chimice asupra organismelor vii. De aceea, concluzii corecte se pot trage numai după efectuarea mai multor teste diferite, în paralel. Necesitatea punerii la punct a unor teste reprezentative şi de scurtă durată, pentru a înlocui testele convenţionale, pe loturi mari de animale, este şi mai evidentă, dacă se ţine seama de faptul că, pe baza cunoştinţelor acumulate pînă în prezent, costul unor teste biologice complete de scurtă durată pentru o substanţă nouă variază între 2 000 şi 18 000 mărci, în timp ce costul unor teste de lungă durată, convenţionale, pentru o aceeaşi substanţă, poate atinge 1 sau chiar 2 milioane mărci. Desigur că această amplă acţiune de testare în condiţiile de rigurozitate impuse de noua lege, se află abia la început, experţii apreciind că în viitorul nu prea îndepărtat se vor pune la punct metode de testare biologice noi, operative şi ieftine, noua reglementare constituind un stimul în acest scop.

Oricum, majoritatea specialiştilor au ajuns la concluzia că un prim lot de teste de scurtă durată, apreciat ca reprezentativ, trebuie să cuprindă următoarele teste:

— testul Ames, un test de mutagenitate pe celule de bacterii;
— un test pe celule de mamifere;
— teste cromosomice;
— un test de întreţinere a D.N.A.-ului.

Un interes deosebit îl prezintă, în prezent, testele de modificări celulare sub acţiunea unui compus chimic. Pe această linie, în R. F. Germania s-a pus la punct un nou test foarte promiţător ce foloseşte celule peritoniale de şoarece, stimulate de hidroxidul de aluminiu, întrucît acest test permite obţinerea unor rezultate reprezentative în numai patru săptămîni.

E.C.N. nr. 1033/1982.

M.L.

Unele aspecte actuale în biotehnologie

În măsura în care cele mai vechi practici ale omului primitiv au constituit pentru el o tehnologie, biotehnologia, se poate afirma, că este tot atît de veche ca şi civilizaţia umană, întrucît vinul, oţetul şi borşul au constituit, sub forma cea mai primitivă, produse realizate pe căi biotehnologice, cu multe milenii înainte de cunoaşterea însăşi a microorganismelor ce permiteau obţinerea lor. Progresele realizate în ultimele patru decenii au permis realizarea unei noi generaţii de produse de biosinteză, exemplul cel mai reprezentativ în acest sens constituindu-l antibioticele. După unele estimări recente, producţia mondială de antibiotice este estimată la 8,5 mrd. dolari în anul 1981, iar o prognoză foarte recentă indică un indice mediu anual de creştere de 7,5%, care ar duce la un volum total de producţie de circa 33,5 mrd. dolari în anul 2000. Chiar dacă această prognoză pare a fi prea optimistă, ea poate fi compensată de noile produse ce se preconizează a fi realizate pe căi biologice, în viitorul apropiat, aşa încît biotehnologia rămîne subramura industriei chimice care va prezenta în următoarele decenii indicele cel mai ridicat de creştere a producţiei. Şi aceasta, pentru simplul motiv că foloseşte, în principal, materii prime naturale regenerabile.

De altfel, această prognoză este susţinută şi de creşterea explozivă a numărului de licenţe înregistrate pe plan mondial în ultimii trei ani în domeniul biotehnologiei. Conform unui studiu publicat recent de revista World Licence Review, în anul 1981, numărul de tehnologii noi şi de produse noi ce au făcut obiectul unei licenţe în domeniul biotehnologiei a atins 83 în S.U.A., 56 în Japonia şi 66 în Europa. Pe grupe de produse, antibioticele ocupă primul loc (24 licenţe din care cefalosporinele 11). Numeroase alte licenţe se referă la insulina umană, hormoni de creştere, interferonul etc. Deşi perspectivele industriei de biosinteză sînt atît de spectaculoase, această subramură a industriei chimice este confruntată cu o serie de probleme tehnologice, ce îmbracă dimensiuni economice importante, care au generat, în ultimii ani, ample cercetări precum şi o conferinţă internaţională de biotehnologie, ce s-a ţinut la Londra, în al doilea trimestru al acestui an şi din care se desprind următoarele aspecte mai importante:

— Actualele tehnologii trebuie substanţial îmbunătăţite atît pentru aplicarea lor la produsele de fabricaţie curentă, cît şi pentru extinderea şi adaptarea lor la fabricaţia unor produse noi, pentru ca acestea din urmă să devină competitive.

Din acest punct de vedere, penicilina G care se produce în numeroase instalaţii, de circa 40 de ani, constituie un exemplu sugestiv. Deşi de la apariţia penicilinei G şi pînă în prezent în multe ţări s-au efectuat ample cercetări pentru descoperirea unor noi antibiotice mai active din punct de vedere terapeutic, reuşindu-se în mare măsură acest lucru, ea continuă să fie utilizată atît ca antibiotic, cît şi ca produs intermediar, pentru obţinerea unor alte antibiotice mai active. Din aceste motive, majoritatea producătorilor de penicilină G, au căutat să colecteze tulpini cu o activitate microbiologică cît mai mare, pentru reducerea proporţională a costurilor de fabricaţie. Practica a dovedit, însă, că, cu cît activitatea microbiologică a noilor tulpini realizate este mai mare, cu atît acestea sînt mai instabile, aşa încît, pe linia metodelor convenţionale de selectare a noilor tulpini, deşi s-au cheltuit şi mulţi bani şi mult timp, rezultatele nu pot fi considerate pe deplin satisfăcătoare. Ca urmare, cercetările noi sînt axate pe metodele ingineriei genetice, în vederea obţinerii de noi mutanţi mai stabili.

O altă problemă, de asemenea importantă în realizarea unor costuri cît mai reduse, o constituie menţinerea sterilităţii instalaţiilor de fermentaţie. Pentru realizarea unor costuri şi investiţii specifice cît mai reduse, mărimea fermentatoarelor a crescut continuu de-a lungul anilor, cele de 200 m³ capacitate fiind curent utilizate în fabricarea penicilinei. Or, menţinerea sterilă a unor astfel de fermentatoare şi a instalaţiilor aferente (operaţie de altfel costisitoare întrucît este mare consumatoare de aburi) a devenit din ce în ce mai dificilă, întrucît microorganismele nedorite care infectează mediul de fermentaţie, adaptîndu-se biologic la condiţiile specifice ale instalaţiei, au devenit în timp din ce în ce mai rezistente. Or, orice şarjă infectată constituie, în fapt, cheltuieli de fabricaţie, fără să rezulte produsul dorit, deci pierderi.

În structura costurilor de producţie a penicilinei G, acidul fenil acetic are o pondere de 11% din costul total, iar glucoza 12%. Şi în reducerea costurilor materiilor prime, se întrevede un aport în perspectivă a ingineriei genetice. Cercetări susţinute se desfăşoară în prezent pe linia obţinerii glucozei prin hidroliza enzimatică a deşeurilor de celuloză. Prin realizarea unei astfel de tehnologii, se apreciază că se va obţine o reducere sensibilă a costului glucozei.

Un alt pas important îl va constitui trecerea de la fermentatorul convenţional discontinuu, la fermentatoare continui, de tip coloană. Pe această linie s-au efectuat ample cercetări şi s-au publicat numeroase lucrări. Din ele se desprinde ideea că rămînerea în urmă a biotehnologiei în comparaţie cu industria petrochimică de exemplu se datorează în principal faptului că în timp ce ultima s-a dezvoltat numai în procese continue, biotehnologia foloseşte încă numai procese discontinui, ca acum cîteva mii de ani. Este însă foarte adevărat faptul că exigenţele impuse în procesele biotehnologice pentru asigurarea parametrilor foarte exigenţi necesari bunei

desfășurări a acestora sînt mai ușor de realizat în procese discontinui, respectiv pe șarje de fabricație, decît în procese continui. Mulți biotehnologi susțin pe bună dreptate că procesele biologice sînt infinit mai complexe decît reacțiile chimice ce au loc în industria petrochimică, unde se pot calcula cu destulă precizie, pe bază de date termodinamice sau cercetare, condițiile în care trebuie să se desfășoare procesul. Asemenea condiții sînt mai greu de stabilit în procesul biotehnologic și implică un foarte amplu volum de cercetare. Cu toate acestea, majoritatea specialiștilor gîndesc în prezent că numai în cazul produselor foarte costisitoare și de tonaj relativ restrîns, se vor menține procesele discontinui în biotehnologie, în cazul produselor de mare tonaj, trecerea la procese continui, devenind o necesitate din considerente pur economice.

În prezent, una din puținele tehnologii continui industrializată este procedeul Alcon de fabricație a metanolului prin fermentație continuă. O altă tehnologie continuă o constituie procedeul ICI de obținerea proteinelor monocelulare din metanol care nu mai este competitiv cu făina de soia sau de pește datorită creșterii prețului metanolului în mod proporțional cu cel al hidrocarburilor. În acest procedeu continuu, microorganismul methylophilus methylotrophus se dezvoltă într-un mediu ce conține metanol ca sursă de carbon, amoniac ca sursă de azot, aer, apă, precum și microelemente. Circulația mediului de cultură este asigurată într-un fermentator de tip coloană prin injecția de aer pe la baza acesteia. La partea superioară, coloana este echipată cu un separator de gaze ce permite colectarea și evacuarea gazelor reziduale (oxigen rezidual, azot, bioxid de carbon). Temperatura în coloană este riguros menținută la 30°C preluînd căldura degajată din proces.

Întreaga coloană este menținută la o ușoară suprapresiune pentru a se evita infectările, iar toate materiile prime se introduc în coloană sever sterilizate. Cu toate măsurile luate, în instalație au apărut numeroase infecții care au dus la tot atîtea opriri și măsuri suplimentare de prevenire a pericolului de infecție. În final, s-a ajuns la necesitatea controlului funcționării instalației cu ajutorul unui computer. În urma măsurilor luate s-a realizat performanța obținerii unei monoculturi în proces continuu, peste 70 de zile, după care s-au realizat și intervale de funcționare nonstop și mai lungi. Dificultățile cele mai mari în menținerea sterilității s-au datorat ventilelor și pompelor, situație ce a generat construirea unor pompe și armături cu totul deosebite. Perfecționări importante au fost necesare în același scop și la aparatele de măsură și control, și în special la *p*H-metre, întrucît *p*H-ul trebuie menținut constant în interiorul unui interval de 0,1 unități, în jurul valorii de *p*H=7. După eliminarea tuturor acestor greutăți care a durat cîțiva ani, s-a ajuns la situația funcționării continue a fermentatorului, la un debit de 200 t proteine monocelulare pe oră, care după evacuarea din coloană împreună cu apa sînt supuse încălzirii și acidulării pentru a distruge și supune unui fenomen de liză microorganismul și a produce floculareа acestuia. Această tehnologie de prelucrare a fost generată de faptul că microorganismul folosit are o lungime de numai un micron, situație în care separarea lui din mediu de cultură nu se poate realiza fără floculare. După separarea și centrifugarea produsului se obține o pastă groasă care este supusă uscării. Autorii procedeului mărturisesc că au întîmpinat mari dificultăți atît în laborator cît și în fază pilot atît la trecerea acestuia din proces discontinuu în proces continuu, cît și la trecerea procesului continuu de la faza pilot la cea industrială. Toate aceste detalii, foarte succint enumerate, încearcă să ilustreze complexitatea problemelor ce apar în biotehnologia actuală. Faptul că ele au putut fi elucidate și au fost realizate tehnologii noi, continue, constituie un îndemn și pentru trecerea fabricației altor produse de biosinteză pe procese continue.

Procedeul Alcon de obținere a etalonului constituie, așa cum s-a mai menționat, primul exemplu de aplicație industrială. În comparație cu procedeul discontinuu, procedeul Alcon prezintă avantajele indicate în tabelul 1, pentru o capacitate de producție de 120 000 l/zi etanol.

Tabelul 1

	Fermentație discontinuă convențională	Fermentație continuă Alcon
Număr de fermentatoare	10	1
Capacitatea unui fermentator	75 000	550 000
Capacitatea totală de fermentație	750 000	550 000
Costul unei instalații, mil.	4	1,5
Putere instalată, kW	70	1,5
Randament (L/t zahăr fermentabil)	530	570
Nr. de operatori/schimb	2	1

Dacă la argumentele de ordin economic ce rezultă din datele din tabelul 1 se mai adaugă și faptul că pericolul de infecții cu bacterii este practic eliminat prin spălarea instalației cu o soluție acidă urmată de adaosul unor mici cantități de penicilină, argumentele trecerii la procese de fermentație continue sînt pe deplin convingătoare și justifică eforturile de cercetare ce se efectuează pe plan mondial pentru extinderea acestora la toate produsele de biosinteză, de mare tonaj.

Pentru a reveni însă, la tema principală, îmbunătățirile ce pot și trebuie introduse în biotehnologie — fermentația continuă fiind numai una dintre acestea —, trebuie parcurse și celelalte faze de fabricație ce urmează după fermentație, și anume separarea produsului util din masa de fermentație și purificarea lui. În cazul penicilinei G, de exemplu, costul extracției acesteia din masa de fermentație reprezintă 20% din costul total de fabricație, găsirea unor tehnici noi de extracție sau a unor separatoare noi mai eficiente fiind limitată de sporul de beneficiu pe care noua tehnologie îl aduce în comparație cu cea existentă considerată drept convențională. Specialiștii apreciază că orice modificări în instalație sau în tehnologie sînt eficiente dacă costul acestora nu depășește 50% din sporul de beneficii ce urmează a fi adus în următorii trei ani, după aplicarea ei. În cazul expres al penicilinei G la care, ca urmare a perfecționării tehnologiilor de fabricație realizate în ultimii ani prețul acesteia a scăzut continuu, noile perfecționări nu pot fi introduse în practică decît dacă duc la reduceri de costuri substanțiale.

De altfel, o serie de producători de penicilină și streptomicină caută noi căi de valorificare și mai eficientă a instalațiilor pe care le dețin, cu ajutorul ingineriei genetice. Pe această linie există preocupări de introducere a 12 gene în celula de Escherichia Coli, pentru a o determina să producă unul din aceste antibiotice. Pentru moment, însă, cercetătorii nu au reușit să introducă în celula acestui microorganism decît două gene și extinderea acestei tehnici, fără a periclita stabilitatea genetică a microorganismului, necesită încă un amplu efort de cercetare, fără a exista certitudinea unei reușite. Și aceasta, cu atît mai mult cu cît toate manipulările genetice realizate pînă acum au creat probleme noi la extracția și purificarea produsului finit, întrucît acestea au dus la apariția unor noi substanțe toxice în mediul de cultură.

Cercetări mai amănunțite au dus la constatarea că modificările de tulpini, uneori aparent nesemnificative, pot duce la modificări ale formei cristalelor substanțelor produse, la modificarea densității în vrac și chiar la modificarea stabilității farmacologice. Toate aceste aspecte duc la concluzia că tehnologiile industriei de biosinteză sînt infinit mai complexe decît cele ale sintezei chimice propriu-zise, cu care acestea trebuie să se confrunte.

Specialiștii în domeniu apreciază că într-un viitor nu prea îndepărtat procedeele biotehnologice, o adevărată nouă generație de procedee, vor permite realizarea de produse de mare tonaj, cum ar fi, de exemplu, etilena din materii prime vegetale. Se întrevede, de asemenea, posibilitatea obținerii de fibre sintetice și de polimeri în măsura în care vor dispărea actualele capacități excedentare ale producției prin sinteza chimică.

Exemplul companiei ICI care a pus la punct tehnologia de fabricație a unui poliester bacterial, și anume a poli-

hidroxibutiralului, care prezintă proprietăți piezoelectrice deosebite, constituie un prim pas pe linia introducerii biotehnologiei în domeniul polimerilor. În afara faptului că acest polimer este biodegradabil, proprietate neîntîlnită la majoritatea polimerilor sintetici, el se alungește într-o direcție și se contractă în alta, sub influența unui cîmp electric, sau generează un potențial electrostatic, cînd este comprimat mecanic. Datorită acestor proprietăți, polihidroxibutiralul poate înlocui fluorura de poliviniliden într-o serie de echipamente electronice și poate fi folosită în chirurgia plastică. Aceste utilizări trebuie privite, însă, doar ca o etapă de început.

Unii experți consideră că într-un viitor nu prea îndepărtat, prin mutații genetice, cerealele își vor fixa azotul atmosferic singure, fără să mai necesite aplicarea de îngrășăminte chimice, și că pe căi similare se vor obține noi agenți tensioactivi, în sfîrșit, biodegradabili.

Aminoacizii, a căror producție mondială a atins în anul 1980 400 000 t, constituie o altă importantă grupă de produse la care biotehnologia își va aduce o contribuție importantă.

În prezent, însă, tehnologiile de care dispune omenirea sînt încă scumpe, pentru a permite o largă utilizare a acestor produse, dar prin modificări genetice se speră că se vor realiza costuri substanțial reduse în obținerea lor. Și în domeniul acizilor organici uzuali, se apreciază că se vor realiza progrese importante în biosinteză. Pentru moment, pe această cale se produc pe scară largă numai acidul citric și itaconic, dar această gamă restrînsă de produse trebuie considerată doar ca un început.

În sfîrșit, un ultim domeniu în care se apreciază că biotehnologia va juca un rol important în deceniul următor este cel al produselor numite în prezent de sinteză fină, întrucît se realizează în cantități mici, prin procedee de sinteză chimică complicate.

(E.C.N. nr. 1030, 1032, 1033, 1035/1982)

M.L.

Tratarea apelor reziduale care conțin azotat de amoniu

Pentru tratarea apelor reziduale care conțin azotat de amoniu, Chem Seps a pus la punct un procedeu care se bazează pe un sistem de schimb de ioni. Instalația de bază pentru tratarea leșiilor de azotat de amoniu constă dintr-un ciclu care conține o rășină cu o grupă cationică puternică, regenerată cu acid azotic 22%, urmat de un ciclu care conține o rășină schimbătoare de anioni slab bazică, regenerată cu o soluție de amoniac 7%. Apa care conține azotat de la bazinul de colectare este pompată printr-un filtru de nisip și apoi prin sistemul cu cationi, care conține rășina cu grupul puternic în formă de hidrogen. Amoniacul este absorbit, iar sărurile neutre sînt convertite în acidul mineral echivalent. În consecință, soluția care iese din acest sistem este un acid diluat corespunzător, cu anionii prezenți în efluentul inițial. Rășina uzată se tratează cu acid azotic 22% și este convertită din nou în formă de hidrogen. În sistemul cu cationi se utilizează o rășină puternic acidă, pe bază de polistiren, reticulată cu divinilbenzen. Apa tratată, îndepărtată din sistemul cu cationi, este pompată în sistemul de anioni, care conține o rășină slab bazică în formă de bază liberă. Aici se utilizează o rășină pe bază de stiren-divinilbenzen macroporoasă. În acest sistem, acizii minerali conținuți în apă sînt absorbiți de rășină, astfel încît apa care iese din sistem este demineralizată. În secția de regenerare a ciclului, rășina este stripată cu o soluție de amoniac 7%, obținîndu-se rășina regenerată și o soluție de azotat de amoniu în prezența unui exces de amoniac. Proporțiile de înlocuire a rășinilor sînt de aproximativ 25% pentru rășina cationică și de 35% pentru rășina anionică. Se poate observa că în acest sistem de tratare a apelor reziduale intră lichidul netratat, acid azotic 57% și amoniac anhidru, iar la ieșire se obține apa demineralizată și un flux de azotat de amoniu recuperat. Toate celelalte fluxuri de lichide sînt reciclate, menținîndu-se astfel un ciclu închis.

Nitrogen nr. 138, iul-aug. 1982, p. 24

L.B.

Recuperarea uraniului

Datorită prețului ridicat al uraniului, acesta este recuperat din roca fosfatică la fabricarea acidului fosforic, în special pe cale umedă. La fabricarea acidului fosforic de cale umedă uraniul din roca fosfatică trece în acid, de unde este recuperat, prin extracție cu solvent. Deoarece uraniul se recuperează mai ușor din acid cu o concentrație mai scăzută, se utilizează la alimentare acid de la procedeul cu dihidrat; acest acid are o concentrație de aproximativ 30% P_2O_5. Recent, Heyward-Robinson Co. Inc. din New York a pus la punct un procedeu prin care uraniul poate fi recuperat din acidul obținut prin procedeul cu semihidrat. Procedeul utilizează posibilitatea ionilor de uraniu, de a exista în stare tetravalentă sau hexavalentă și faptul că, la acidularea în condiții de reducere, cea mai mare parte din uraniu este prezent în stare tetravalentă și rămîne mai curînd în fracțiunea solidă, în timpul acidulării, decît să treacă în acid. Bazat pe acest principiu, Atomic Energy Commission, Israel, a pus la punct un procedeu, care, poate fi utilizat la recuperarea uraniului din acidul fosforic produs atît prin procedeul cu dihidrat, cît și prin cel cu semihidrat. Prin acest procedeu, roca fosfatică este acidulată cu acid sulfuric în condiții de reducere. În consecință, uraniul precipită cu fosfogipsul solid, care este un produs secundar. După filtrarea amestecului de reacție, uraniul poate fi spălat, din turta de gips de pe filtru, cu o soluție potrivită (de preferat acid sulfuric) și poate apoi fi extras și purificat, utilizînd extracția cu solvent convențională sau procedeul cu schimb de ioni. Acest procedeu prezintă mai multe avantaje: poate fi utilizate după cum s-a arătat, atît la acidul fosforic obținut prin procedeul cu dihidrat, cît și la cel obținut prin procedeul cu semihidrat; acidul nu vine în contact cu solventul utilizat pentru extracția uraniului și, deci, sînt eliminate pretratarea sau posttratarea acidului; recuperarea și purificarea uraniului sînt mult mai simple decît din acidul cu 30% P_2O_5; procedeul poate fi încorporat cu procedeul de purificare a fosfogipsului, îmbunătățindu-se astfel economicitatea. Procedeul a fost aplicat în instalații de laborator și pilot și s-a constatat că este competitiv cu procedeele de extracție cu solvent existente. S-a estimat că investițiile pentru instalația de recuperare a uraniului, la o instalație de 100 000—130 000 t/an P_2O_5, sînt aproximativ aceleași ca pentru o instalație de recuperare prin extracție cu solvent, iar cheltuielile de exploatare pentru chimicale și utilități sînt mai mici cu 20—25%.

Phosph. Potas. nr. 118, mart. apr. 1982, p. 37

L.B.

Obținerea malonaților din gaz de sinteză

Malonații, care se utilizează la fabricarea antibioticelor sintetice și a substanțelor chimice speciale, se produc convențional din cianură de sodiu. Societatea Denki Kegaku Kogyo din Japonia a pus la punct un procedeu pentru producerea esterilor malonați pe bază de gaz de sinteză. Noul procedeu utilizează reacția oxidului de carbon cu acidul monocloracetic, la temperatura normală, pentru a obține etil-, metil- și izopropilmalonați foarte puri. Pe baza acestui procedeu, societatea va construi o instalație cu o capacitate de 2 000 t/an, care va intra în funcțiune în anul 1983.

ECN nr. 1047, aug. 1982, p. 12

L.B.

O nouă tehnologie de producere a materialelor plastice și a fibrelor

Societatea SHIN-ETSU Chemical din Japonia a pus la punct o nouă tehnologie pentru fabricarea materialelor plastice și a fibrelor, care previne formarea crustelor în vasul de reacție, prin utilizarea agenților care nu formează crustă. Această tehnologie poate fi utilizată la producerea unor polimeri care includ PVC, ABS și polistiren și are următoarele avantaje: crește randamentul producției, crește calitatea produselor, simplifică producția și îmbunătățește siguranța în funcționare.

ECN nr. 1047, aug. 1982, p. 11

L.B.

• cooperare - dezvoltare

Societatea Mangalore Chemicals and Fertilizers Ltd. (MCF) din India va semna un contract cu Toyo Engineering din Japonia pentru construirea unei instalaţii de fabricare a DAP şi a îngrăşămintelor complexe, la Pammbur, Mangalore. Proiectul a fost estimat la o valoare de 270—280 mil. rupii şi instalaţia va intra în producţie la 22 de luni după semnarea contractului. Ea va atinge un maximum de capacitate de 24 000 t/an în decursul a trei ani de la intrarea în funcţiune.

Nitrogen, nr. 138, iul. aug. 1982, p. 13

L.B.

Societatea Zimmer A.G. din Frankfurt va construi o instalaţie pentru policondensarea poliesterului, în valoare de peste 40 mil. DM, la Jakarta, în Indonezia. Instalaţia va utiliza procedeul continuu de policondensare Zimmer, pentru a produce 100 t/zi poliester. Materiile prime vor fi acidul tereftalic pur şi etilenglicolul. Complexul va include şi o instalaţie de recuperare a etilenglicolului.

E C N nr. 1047, aug. 1982, p. 16

L.B.

La Liverpool, Societatea Megret Ltd. din Anglia va construi o instalaţie de heptonat de sodiu cu o capacitate de 1000—2 000 t/an. Instalaţia va utiliza procedeul Barber Chemicals şi va intra în funcţiune în anul 1983. Heptonatul de sodiu (glucopeptonat) are proprietăţi generale similare cu ale gluconatului de sodiu şi se utilizează ca agent de chelatizare superior EDTA, în regiunea alcalină, fiind chiar mai economic. Heptonatul de sodiu se utilizează pentru spălarea sticlelor, îndepărtarea ruginei, decaparea aluminiului, ca adaos la beton, pentru întîrzierea întăririi şi creşterea rezistenţei.

E.C.N. nr. 1047, aug. 1982, p. 18

L.B.

U.R.S.S. a ales procedeul de distilare a uleiului de tal brut, pus la punct de Luwa, Elveţia, şi Krems Chemie, Austria, pentru noua instalaţie de 50 000 t/an care urmează să fie construită. Instalaţia va intra în producţie în anul 1984. Proiectul include, de asemenea, o instalaţie de scindare continuă şi instalaţii de prelucrare a răşinii.

E.C.N., nr. 1036, iun. 1982, p. 29

L.B.

Noua instalaţie de uree, cu o capacitate de 130 000 t/an N, de la Enid-S.U.A., a intrat în funcţiune în luna martie acest an şi în prezent lucrează la întreaga capacitate. Ea va utiliza amoniacul de la cele două instalaţii de la Enid, cu o capacitate de 307 000 t/an N.

Nitrogen, nr. 138, iul-aug. 1982, p. 13

L.B.

Societatea Saudi Arabian Fertilizer Company (Safco) a semnat o convenţie cu OSM/Stamicarbon pentru construirea unei instalaţii de melamină, la Damman, care va utiliza tehnologia DSM/Stamicarbon. Construcţia instalaţiei va începe în anul 1983 şi ea va intra în funcţiune în anul 1985.

E.C.N., nr. 1036, iun. 1982, p. 34

L.B.

Societăţile Voest-Alpine din Austria şi Lurgi din R. F. Germania au semnat un contract pentru construirea unei instalaţii de metanol în Burma. Instalaţia va avea o capacitate de 450 t/zi şi va fi instalată la Seiktha. Construirea acestei instalaţii, prima de acest fel din Burma, va începe în acest an şi se va termina în 1985, costînd aproximativ 45 mil. dolari. Majoritatea producţiei va fi destinată exportului.

E.C.N., nr. 1038, iun. 1982, p. 26

L.B.

Una din cele trei societăţi importante de fabricare a îngrăşămintelor din Tunisia, Societe Industrielle d'Acide Phosphorique et Engrais (SIAPE), va construi la Sfax un complex pentru producerea acidului sulfuric şi acidului fosforic. SIAPE are deja în funcţiune la Sfax trei instalaţii de acid sulfuric, cu o capacitate totală de 567 000 t/an, şi intenţionează să construiască alte două, cu o capacitate de 495 000 t/an. În prezent, toată producţia de acid sulfuric este consumată pentru fabricarea acidului fosforic necesar la prepararea superfosfatului triplu. Acidul sulfuric produs în plus va fi utilizat la fabricarea acidului superfosforic; se vor mai construi două instalaţii de acid fosforic, cu o capacitate de 165 000 t/an, şi o instalaţie de acid superfosforic (70% P_2O_5), cu o capacitate de 330 000 t/an.

Sulphur nr. 160, mai-iun. 1982, p. 16

L.B.

În India, se va construi o nouă instalaţie de îngrăşământ DAP, la Kakinada, de către societatea Godavari Fertilizers and Chemicals Ltd. Instalaţia va avea o capacitate de 300 000 t/an. DAP, pentru a satisface cererea internă pentru acest îngrăşământ. Pentru anul 1990, se prevede un consum de 920 000 t N şi 362 000 t fosfat.

Nitrogen, nr. 138, iul. aug. 1982, p. 13

L.B.

Societatea The Egyptean Coke and Chemical Co. a semnat un contract în valoare de 7—8 mil. dolari cu Tehnicas Reunidas din Spania, pentru furnizarea unei instalaţii de acid azotic. Instalaţia va fi construită la Helwan, va avea o capacitate de 50 t/zi şi va utiliza tehnologia furnizată de Tehnicas Reunidas.

Nitrogen, nr. 138, iul-aug. 1982 p. 12

L.B.

Societatea UKF din Anglia va investi 10 mil. lire pentru dezvoltarea complexului de îngrăşăminte de la Ince, Cheshire, înlocuind instalaţia de azotat de amoniu existentă cu una mai mare, cu o capacitate de 1500 t/zi. Construcţia este prevăzută să înceapă în anul 1983. Programul de dezvoltare prevede şi o nouă instalaţie de acid azotic.

Fertilizer International, nr. 158, aug. 1982, p. 6.

L.B.

În S.U.A., Societatea Union Carbide va construi o instalaţie de siliciu policristalin la Moses Lake-Washington. Noua instalaţie va costa 85 mil. dolari şi va avea o capacitate de 1 200 t/an. Ea va produce siliciu de calitate superioară, după procedeul Union Carbide, pentru industria de semiconductori şi va fi una dintre cele mai mari şi mai moderne instalaţii din lume.

European Chemical News, nr. 1036, iun. 1982, p. 29

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Interacţiune electronică în ω -difenilfosfinil-trans-stirenii substituiţi în poziţia 4 şi în compuşi înrudiţi. Se discută spectrele UV ale ω-difenilfosfinil-*trans*-stirenilor (1) în etanol. Cu introducerea grupei difenilfosfinil în poziţia ω a stirenului este legată o deplasare batocromă a benzilor ^1L_b şi ^1L_a ale stirenului. Deplasarea benzii ^1L_a în prezenţa unui substituent donor de electroni în poziţia 4, *X*, în partea de stiren a moleculei, este mult mai puternică decît cea a benzii ^1L_b şi este dependentă în mod accentuat de capacitatea donoare a substituentului *X*, astfel încît la $X=N(CH_3)_2$ are loc o inversare a ordinii celor două benzi faţă de stiren. În urma substituţiei P(O), în partea benzenică a lui (I) are loc de asemenea şi o uşoară deplasare batocromă a trecerii ^1L_b. Nu au fost găsite indicii privind o interacţiune mezomeră între părţile de benzen şi stiren. Există totuşi o interacţiune între sistemele de electroni π ale părţii de stiren şi legătura P=O, aşa încît grupa P(O) din (*1*) se dovedeşte a fi o barieră de conjugaţie selectivă.

BERNDT, K. — G., şi GLOYNA, D., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **110**. nr. 2, 1982, p. 145—152.

A.W.

Căldurile specifice ale pulberilor de polimeri. Căldurile specifice ale unor polimeri (teflon-polistiren, polipropilenă, nylon 66) şi copolimerului tetrafluoretilenă-hexafluorpropilenă au fost determinate, în domeniul 300—360 K, printr-o metodă calorimetrică diferenţială (DSC). Măsurătorile au fost efectuate pe polimeri sub formă de film, pulberi şi granule pentru a se verifica dacă valorile căldurilor specifice determinate pe această cale sînt dependente de stare finită a polimerului. S-a găsit că, indiferent de forma în care se găseşte polimerul, căldurile specifice nu diferă, în limita erorilor experimentale. Pe de altă parte, diferenţe relativ mici în structura chimică a polimerului sau modificarea masei moleculare medii la acelaşi polimer determină diferenţe ale căldurii specifice.

VARGHA-BUTLER, I. E., NEUMANN, A. W. şi HAMZA, A. H., Can., J. Chem., **60**, nr. 14, iul. 1982, p. 1853—1856.

T.S.

Structura fină a intensităţii fasciculului electronic reflectat de Wolfram (110) şi influenţa chimisorbţiei hidrogenului. Măsurătorile de înaltă rezoluţie a energiei şi unghiului intensităţii fascicolului electronic reflectat de W (110) prezentate au fost efectuate în azimut (10). Pentru unghiuri de reflexie ridicate ($\theta_i > 65°$) profilele de intensitate prezintă mici fluctuaţii legate de emergenţa fasciculului. Această structură fină de difracţie electronică de joasă energie (LEED) rezultă din interferenţa dintre unda direct reflectată de cristal şi unda trapată temporar între substrat şi bariera sa de potenţial de suprafaţă. S-a studiat profilul obţinut pentru ţintă curată sau expusă la hidrogen, constatîndu-se o modificare progresivă a profilului cu gradul de acoperire cu hidrogrn al ţintei. Acest fenomen este atribuit unei schimbări a caracteristicilor de difuziune ale substratului, ceea ce ar putea indica chimisorbţia ordonată a gazului pe un centru interstiţial pe W(110).

BARIBEAU, J. M. şi CARETTE, J. D., Can. J. Phys., **60**, nr. 8, aug. 1982 p. 1088—1095.

T.S.

Studiul adsorbţiei oxidului de carbon, azotului şi oxigenului pe metale tranziţionale. În scopul obţinerii unei interpretări unitare a adsorbţiei oxidului de carbon, azotului şi oxigenului pe metale tranziţionale s-au studiat stările adsorbite ale celor trei gaze, prin spectroscopie fotoelectronică în ultraviolet. Oxidul de carbon şi azotul se adsorb pe suprafaţa unor metale tranziţionale disociativ, iar pe altele, asociativ. Ordinul de legătură al oxidului de carbon adsorbit este cuprins între doi şi trei. Oxigenul se adsoarbe disociativ pe toate metalele tranziţionale cu excepţia Pt, Ag şi Au, ordinul de legătură al oxigenului adsorbit molecular pe aceste metale fiind cuprins între 0,5 şi 1,0. În aceste stări, orbitalii *d* ai metalului donează electroni orbitalilor II ai oxigenului, în timp ce orbitalii II ai oxigenului donează electroni metalului.

KAMATH, P. V., YASHONATH, S., SRINIVASAN, A., BASU, P. K. şi RAO, C.N.R., J. Ind. Chem. Soc., **59**, nr. 2, febr. 1982, p. 153—159.

T.S.

Adsorbţia specifică a ionilor sulfamat la interfaţa mercur—soluţie. S-a studiat adsorbţia ionilor sulfamat cu electrozi de mercur prin măsurarea capacităţii stratului dublu în soluţii de tărie ionică constantă, de compoziţie xM $NH_4SO_4NH_2$+ $(1-x)$M NH_4F. S-a găsit că ionii sulfamat sînt adsorbiţi slab de mercur, cantitatea adsorbită fiind apreciabilă numai pentru $x = 0{,}1$, la sarcini pozitive ale electrodului. Din această cauză se constată că proprietăţile stratului interior sînt influenţate puternic de moleculele de apă adsorbite şi de structura stratului difuz. S-a determinat că adsorbţia ionilor sulfamat poate fi descrisă de o izotermă bazată pe modelul electrostatic al stratului dublu. Se ia în discuţie şi efectul posibil al variaţiei coeficientului de activitate cu compoziţia soluţiei.

GONZALES, R. E., Can. J. Chem., **60**, nr. 13, iulie 1982, p. 1643—1647.

T.S.

Un proces de desorbţie dependent de temperatură al ionilor moleculari în spectrometrie de masă cu desorbţie în cîmp. În ultimii ani, spectroscopia de masă cu desorbţie în cîmp a fost aplicată cu succes la diferite analize calitative şi cantitative ale unor compuşi organici. În această tehnică, un emiţător activat format dintr-un filament de wolfram cu diametru de 10 μm şi acoperit cu microace de carbon este folosit pentru atingerea cîmpului puternic electric esenţial ionizării. Desorbţia ionilor din emiţător este deseori însoţită de încălzire trecînd un curent prin emiţător. În modul acesta, temperatura emiţătorului poate influenţa puternic spectrele de masă cu desorbţie în cîmp obţinute. În articol se descrie dependenţa de temperatură a procesului de desorbţie în cîmp al ionilor moleculari şi influenţa cîmpului puternic electric asupra transferului de masă la spectrometria de masă cu desorbţie în cîmp. Pentru simplificarea mecanismului formării şi desorbţiei de ioni, în studiu au fost alese probe care dau numai ioni moleculari în spectrele de masă cu desorbţie în cîmp. S-a dedus că desorbţia ionilor formaţi în cîmp puternic electric urmează o cinetică de ordinul unu, şi că viteza de desorbţie este dependentă de temperatură. Se discută procesul de transfer de masă în cazul spectrometriei de masă cu desorbţie în cîmp.

SHIRAISHI, H., OTSUKI, A. şi FUWA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 5, mai 1982, p. 1340—1343.

E.B.

Studii cu membrană anorganică precipitată. Selectivitate de membrană din măsurători de potenţial multiionic şi de conductivitate. S-au determinat potenţialele biionice şi multiionice folosind diverse combinaţii de electroliţi 1 : 1 la diferite concentraţii, prin membrană de sulfură de cobalt. S-a determinat experimental conductivitatea de membrană în contact cu un singur electrolit, pentru a evalua selectivitatea membranei utilizînd valorile predeterminate ale raportului de mobilitate intramembrană. S-a găsit că ordinea de selectivitate a membranei este $K^+ > Na^+ > Li^+$, ceea ce pe baza modelului Eisenman-Sherry de selectivitate a membranei arată un cîmp de forţă slab al grupelor cu sarcină ataşate de matricea membranei. Au fost folosite trei metode diferite bazate pe diverse forme integrate ale ecuaţiei de flux Nernst-Planck pentru determinarea constantei de selectivitate potenţiometrică, K_{ij}^{Pot}, a membranei. Valorile K_{ij}^{Pot} determinate prin aceste trei metode sînt apropiate între ele.

BEG. M. N., SHYAM, R. şi KHANDELWAL, R. P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **110**, nr. 1, 1982, p. 65—73.

A.W.

Electrochimia oţelurilor antiacide, 1. Curbe de polarizare potenţio-dinamice. S-a stabilit că voltamograma ciclică a oţelului KO 36 curăţat prin polizare

și ținut 30 minute în condiții de circuit deschis într-o soluție conținînd 0,1 mol/dm³ Na_2SO_4 și 0,5 mol/dm³ H_3BO_3 poate fi bine reprodusă între $E_{ESC} = -800$ și $+1400$ mV după primul baleiaj anodic. Curbele prezintă între regiunile de evoluție a hidrogenului și a oxigenului trei maxime anodice și două catodice. Primul pic anodic indică în mod cert ionizarea hidrogenului absorbit în metal, dar nu poate fi complet exclusă nici dizolvarea metalului de bază. Al doilea pic se va discuta cu ocazia studiului pretratamentelor. Al treilea pic reprezintă formarea peliculei pasive, a cărei reducere este indicată de cele două picuri catodice și reducerea continuă probabil și în cursul evoluției hidrogenului.

VÉRTES, GY., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **110**, nr. 2, 1982, p. 203—213.

A.W.

Metode de calcul al echilibrului lichid—lichid. Calculul echilibrului de fază lichid—lichid are o deosebită importanță în dimensionarea schimbătoarelor de căldură, în extracția lichid—lichid și la distilările ce implică amestecuri de faze lichide. Sînt prezentate comparativ diverse metode de calcul al echilibrului lichid—lichid, verificate pentru două amestecuri ternare (heptan-heptenă-perfluormetilciclohexan și etanol-butanol-apă) și altul cu patru componente (metanol-etanol-butanol-apă). Cele mai bune rezultate în ceea ce privește convergența datelor, precizia și rapiditatea s-au obținut prin metoda minimizării energiilor libere printr-o transformare corespunzătoare a variabilelor independente.

DOVI, V., CANEPA, B., și COSTA, P., Riv. dei Comb., **36**, nr. 4—5, apr. mai 1982, p. 115—121.

T.S.

Cinetica și mecanismul de formare a produselor descompunerii termice a tetrafenilhidrazinei. S-a stabilit că prin descompunerea termică la 348—400 K, a tetrafenilhidrazinei în solvenți inerți se formează difenilamina și un amestec de *o*- și *p*-semidine. Randamentul de formare a difenilaminei depinde de mediul de reacție și nu depășește 50% în raport cu tetrafenilhidrazina. Atît difeilamina, cît și *o*- și *p*- semidinele constituie produse stabile ale reacției, a căror formare este precedată de apariția unei serii de compuși intermediari, labili, cu structură iminochinolică.

VARLAMOV, V. T., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 7, iul. 1982. p. 1481—1488.

G.G.

Contribuții la cinetica adiției radicalice la legăturile C=O în fază gazoasă. Din cauza greutăților experimentale, reactivitatea legăturii C=O la adiția de radicali a fost studiată mai intens abia recent. Datorită caracterului polar al grupei carbonilice, constantele de viteză ale adiției de radicali electrofili la O, respectiv de radicali nucleofili la C, au valori similare celor de la adiția la olefine. În privința adiției radicalilor alchilici nucleofili, formaldehida, compușii α-dicarbonilici, cît și legăturile C=O substituite cu grupe trifluormetilice sînt deosebit de reactive. Ca și la adiția la legăturile C=C, acțiunea combinată a unor factori, ca tăria legăturii, polaritatea și inhibarea sterică asupra parametrilor cinetici este evidentă. Determinarea cantitativă a parametrilor cinetici ar necesita experimentări cu compuși marcați cu izotopi. În privința adiției radicalilor metilici la aldehide sau cetone simple există date asupra energiilor de activare și a entalpiilor de reacție. La adiția acestor radicali la atomul de C al grupelor carbonilice, diferențele față de reactivitatea olefinelor analoge sînt mici, fapt sprijinit și de rezultatele unor calcule de chimie cuantică și de relațiile experimentale dintre entropiile de activare și de reacție.

KNOLL, H., Z. Chem., **22**, nr. 7, iul., 1982, p. 245—252.

A.W.

Chemosorbția la temperaturi ridicate a hidrogenului pe oxizii metalici. În urma cercetării interacțiunii H_2 cu catalizatorii pe bază de V_2O_5 pe suport de MgO și Al_2O_3, s-a constatat că la temperatura de 500°C are loc un fenomen puternic de chimosorbție a hidrogenului. S-a stabilit că gradul de chimosorbție a H_2 variază în funcție de tipul suportului și de concentrația de V_2O_5 în catalizatori, iar gradul de desorbție a H_2 depinde de natura suportului. Fenomenele studiate permit o exploatare mai rațională a catalizatorilor de vanadiu pe suporți oxidici.

MINACEV, H. M., DIMITRIEV, R. V. ș.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Him., nr. 7, iul. 1982, p. 1464—1466.

G.G.

Dezvoltarea de catalizatori pentru desulfurarea și demetalizarea unor fracțiuni petroliere cu puncte de fierbere ridicate. Deoarece hidrocarburile din fracțiunile petroliere cu puncte ridicate de fierbere se deosebesc esențial din diferite puncte de vedere de cele ale fracțiunilor petroliere cu puncte scăzute de fierbere, catalizatorii folosiți pentru prelucrarea unor asemenea fracțiuni trebuie să prezinte proprietăți speciale care să le deosebească de tipurile uzuale de catalizatori. Atenția a fost îndreptată asupra îmbunătățirii structurii catalizatorilor, alegerii formelor geometrice adecvate, optimizării componentelor de hidrogenare și a repartizării lor în granulele de catalizator, optimizării condițiilor de intrare în funcțiune. Ținînd seamă de aceste puncte de vedere, au fost dezvoltați doi catalizatori noi (Kontakt 8203 HS și Kontakt 8204 KS) pentru hidrodesulfurarea și hidrometalizarea unor fracțiuni de hidrocarburi, cu puncte de fierbere ridicare, din țiței, după procedeul Desus. Ambele tipuri de catalizatori au fost fabricați în februarie 1981 la VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" (R.D.G.) fiind aplicate apoi la VEB Petrochemisches Kombinat Schwedt în procedeul Desus în vederea obținerii fracțiunii desulfurate și demetalizate folosite ca materie primă pentru cracare catalitică.

BECKER, K., JOHN, H., FRANKE, H. și SCHÜTTER, H., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 8, aug. 1982, p. 420—423.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea concentrațiilor mici de apă oxigenată. Pentru aprecierea concentrațiilor mici de apă oxigenată în soluții se propune o metodă bazată pe oxidarea chimioluminiscentă a luminolului în mediu alcalin în prezență de Cu(II) drept catalizator. Pot fi decelate urmele de H_2O_2 din apa naturală, din mediul înconjurător și atmosfera poluată sau formată prin radioliza și fotoliza soluțiilor apoase. Limita concentrației decelabilă, de $2 \cdot 10^{-8}$ mol·dm^{-3}, din probe de circa 2 cm³, este determinată de concentrația remanentă de H_2O_2 în apa triplu distilată, ce se poate reduce cu un ordin de mărime la apa proaspăt distilată pe MnO_2, dar care, în timp, revine la valoarea menționată în prezența aerului și luminii. S-a găsit o dependență liniară a chimiluminiscenței de concentrația H_2O_2. Interferența cu oxigenul dizolvat se elimină prin purjarea cu argon într-o trapă răcită. Dependența de timp a răspunsului chimiluminiscenței a fost exponențială, timpul de înjumătățire fiind puternic influențat de impuritățile prezente în probă.

DAS, N. T., MOORTHY, P. N. și RAO, K. N., J. Ind. Chem. Soc., 59, 1, ian. 1982, p. 85—88.

T.S.

Determinarea paladiului în apele reziduale prin extracție și fotometrare. În producția acetaldehidei prin procedeul de oxidare catalitică directă a etilenei în soluții de clorură de paladiu și de cupru, au loc pierderi de paladiu cu apele reziduale. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică pentru determinarea cantitativă a paladiului în apele reziduale, bazată pe extracția ionului de Pd cu 2-nitrozo-l-naftol, la pH = 1,5—3,5, în prezență de EDTA, urmată de fotometrarea extractului organic, la $\lambda = 550$ nm.

ANEVA, Z. V., Zav. Lab., **48**, nr. 6, iun. 1982, p. 16—17.

G.G.

Determinarea prin absorbție atomică a siliciului în titanul metalic și în aliajele acestuia. S-a pus la punct o nouă metodă de absorbție atomică pentru dozarea microcantităților (10^{-3}%) de siliciu în titanul metalic și în aliajele de titan. Deoarece dizolvarea probelor metalice s-a efectuat în soluții de HCl, H_2SO_4 sau HF și în amestecurile acestora, s-a urmărit comportarea clorurilor, sulfaților și a fluorurilor de siliciu în condițiile atomizării în flacăra de

C_2H_2—N_2O. S-a stabilit că rezultate analitice optime se obţin în cazul fluorurilor şi s-a elaborat o metodă de lucru care dă rezultate bune în intervalul unor concentraţii de $5 \cdot 10^{-3}$—10^{-1}% Si în titan şi aliajele de titan.

KOREPANOV, V. E., ATNAŞEV, I. B. şi MUZGHIN, V. N., Zav. Lab., **48**, nr. 6, iun. 1982, p. 29—31.

G.G.

Determinarea calitativă şi cantitativă, cu ajutorul izotacoforezei capilare, a clorhidraţilor de procaină, lidocaină şi tetracaină din medicamente. Anestezicele locale tetracaina (butilaminobenzoil-dimetilamino-etanol), procaina (*p*-aminobenzoil-dietilamino-etanol) şi lidocaina (2-dietilamino-2', 6'dimetilacetanilidă), sub forma clorhidraţilor lor, sînt prezente în diferite grupe, respectiv combinaţii, de medicamente. De multe ori ele se găsesc împreună sau amestecate cu alte substanţe, ceea ce îngreuiează determinarea lor. Metodele de analize cunoscute sînt laborioase şi necesită mult timp. În articol se propune o metodă pentru determinarea cantitativă simultană a clorhidraţilor de procaină, lidocaină şi tetracaină prin izotacoforeza, un procedeu analitic după care componentele probei sînt separate într-o capilară de teflon, după mobilitatea lor netă. Tehnica permite separarea şi determinarea cantitativă a cationilor şi anionilor în soluţie, indiferent dacă sînt de natură organică sau anorganică. Avantaje sînt cantităţile mici de probe, respectiv soluţii de probe (μl), cît şi duratele reduse pentru o determinare (în medie 12 min). Rata de recuperare are o valoare medie de 99,7%. Prezenţa de acizi, vitamine hidro- şi liposolubile şi a unor substanţe neionizate, prezente uzual în medicamente, nu stînjeneşte separarea izotacoforetică.

KLEIN, H., Arzneim. — Forsch./Drug Res., **32 (II)**, nr. 8, aug. 1982, p. 795—798.

E.B,

CHIMIE ANORGANICĂ

Reactivitatea Fe_2O_3 şi a amestecului Fe_2O_2-Al_2O_2 pentru reducerea SO_2 cu CO. Pe baza reacţiilor:

$$6Fe_2O_3 + 2CO \rightarrow 4(Fe_3O_4) + 2CO_2$$
$$4(Fe_3O_4) + SO_2 \rightarrow 6Fe_2O_3 + 1/2S_2$$

au fost studiate reactivităţile pulberii de α-Fe_2O_3 şi a amestecului în pulbere de α-F_2O_3 — γ-Al_2O_2 — preparat prin amestecare mecanică şi pretratat la variate temperaturi (360, 600 şi 700°C), timp de o oră, în curent de heliu — în vederea reducerii de SO_2 cu CO. Pentru studiul adsorbţiei de SO_2 şi CO şi al reducerii de SO_2 cu CO a fost aplicată tehnica cromatografiei a reacţiei folosind pulsuri de CO, SO_2 şi 2CO—SO_2. Înainte şi după testări s-au efectuat analize cu raze X. S-a observat că reactivitatea Fe_2O_2 descreşte cu creşterea temperaturii de preîncălzire, ceea ce se atribuie reacţiilor redox între Fe_2O_2 şi (Fe_3O_4) format intermediar. Activitatea şi durata de existenţă a (Fe_2O_4) se măresc prin reacţia interfacială între Fe_2O_3 şi Al_2O_3 la 700°C, activitatea maximă în sistemul Fe_2O_3—Al_2O_3, pretratat la 700°C fiind atinsă la 70—75% greutate Fe_2O_3. S-au observat corelaţii interesante între mărimea cristalitelor de Fe_2O_2, calculate prin ecuaţia lui Scherrer şi conţinutul de Fe_2O_2 din sistemul Fe_2O_3—Al_2O_3, precum şi între mărimea cristalitelor şi reactivitate, mai ales la o preîncălzire la 700°C. O mărime minimă a cristalitelor este pusă în legătură cu o distorsie maximă a reţelei de Fe_2O_3, care rezultă din reacţia interfacială, cu difuziune la suprafaţă, între Fe_2O_3 şi Al_2O_3.

ISHII, T., FURUICHI, R. şi SHIKANO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55. nr. 5, mai 1982, p. 1447—1453.

E.B.

Extracţia salicilatului de fier (III) cu un solvent indigen, fosfat de tri-izoamil (TAP). S-a studiat extracţia fierului (III) din soluţiile sale apoase de perclorat, în prezenţă de acid salicilic, în noul solvent indigen, fosfat de tri-izoamil (TPA) diluat cu tetraclorură de carbon, utilizînd o tehnică spectrofotometrică. Valorile mai ridicate pentru coeficientul de distribuţie pentru fier (III) au fost obţinute la un *p*H iniţial de 3,15 pentru faza apoasă şi concentraţia acidului salicilic de 0,1 mol/dm^{-2}. Există un echilibru dinamic în faza apoasă între mai multe specii conţinînd fier (III) şi anionul salicilat. Compoziţia speciilor extrase este FeSal. Hsal. 2TAP (unde sal reprezintă anionul salicilat).

PANDEY, B. D. şi RUPAINWAR, D. C., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **110**, nr. 1, 1982, p. 1—6.

A.W.

Extracţia ceriului(IV) cu cationit lichid şi separarea sa de lantanide. Se propune o metodă nouă, rapidă şi selectivă, pentru extracţia ceriului cu un schimbător cationic lichid, în benzen. A fost studiat efectul unor variabile, cum ar fi *p*H-ul fazei apoase, diluentul, timpul de contact şi concentraţia extractantului asupra extracţiei. Se realizează extracţia practic totală (99,2%) în domeniul de *p*H 5,0— 5,5. Timpul de atingere a echilibrului între cele două faze s-a stabilit a fi de un minut. Din datele de extracţie se deduce că specia extrasă este CeR_4 (R — reprezentînd agentul de extracţie). Mg, Ca, Co, Ni, Zn, Cd, şi Hg nu interferă în extracţia ceriului. Fenomene de interferenţă au fost sesizate în prezenţa ionilor de fier, cupru, toriu şi uraniu. Metoda a fost verificată de asemenea pentru separarea ceriului (IV) din amestecuri sintetice binare şi ternare cu diverse lantanide.

RAY, U. S. şi MODAK, S. C., J. Ind. Chem. Soc., **59**, nr. 3, mart. 1982, p 392—394.

T.S.

Influenţa tipului anionilor asupra extracţiei şi coprecipitării lantanidelor cu diantipirilmetan. S-a cercetat extracţia lantanidelor individuale cu diantipirilmetan sub formă de complecşi, din diferite medii apoase cuprinzînd, succesiv, următorii anioni: ClO_4^-, CCl_3COO^-, SCN^-, I^-, NO_3^-, Cl^-. S-a stabilit că în toate cazurile se formează complecşi cu o structură similară, însă gradul de extracţie şi selectivitatea procesului variază în funcţie de natura anionului. Se dau date comparative privind extracţia în diferite medii.

KALMÎKOVA, I. S., UHANOVA, N. I. ş.a., J. Neorg. Him., **27**, nr. 7. iul. 1982, p. 1769—1772.

G.G,

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Domeniul de omogenitate a arseniurii de germaniu. Arseniura de germaniu, GeAs, face parte din clasa relativ puţin studiată a compuşilor $A^{IV}B^{V}$, caracterizaţi, în general, printr-o lăţime considerabilă a zonei interzise şi printr-o stabilitate termică ridicată, compuşii de acest tip avînd o serie de utilizări importante în tehnica semiconductorilor. S-a cercetat domeniul de omogenitate a monoarseniurii de germaniu în intervalul temperaturilor de 685— 755°C şi s-a stabilit că prin disocierea termică a GeAs solide, faza gazoasă formată nu conţine forme moleculare de GeAs şi $GeAs_2$ pînă la atingerea temperaturii de topire a GeAs. Domeniul de omogenitate a GeAs este deplasat total în sensul unui conţinut de Ge în exces.

UGAI, I. A., POPOV, A. E., GONCEAROV, E. G. şi PAHARUKOV, V. V. J. Neorg. Him., **27**, nr. 7, iul. 1982, p. 1783—1787.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Contribuţii la chimia compuşilor N-sulfinilici. N-sulfinil-aminele-, amidele-, hidrazinele şi -hidrazidele se pot prepara cu uşurinţă din funcţiunile aminocorespunzătoare şi, ca derivaţi protejaţi la SO ai acestora, pot fi transformate din nou în acestea. Transformarea unei grupe—NH_2 donoare într-o grupare—NSO acceptoare poate duce la o schimbare a polilor în comportarea la reacţie a restului R. Compuşii N-sulfinilici reacţionează cu substanţele electrofile la atomul de azot, iar cu substanţele nucleofile la cel de sulf. Reacţiile cu alchenele şi cicloadiţiile decurg de asemenea la grupa SN—asemănătoare celei ilidice şi nu

la legătura SO. În articol se insistă în special asupra importanței preparative a compușilor N-sulfinilici.

BECKERT, R. și MAYER, R., Z. Chem., 22, nr. 7, iul. 1982, p. 237—245.

A.W.

Adiția, la temperatura camerei, a fluorului la derivați fluorsubstituiți ai naftalinei, folosind bifluorura de xenon. Recent, autorii au descoperit că adiția fluorului la derivați fluorsubstituiți ai benzenului poate fi efectuată la temperatura camerei folosind bifluorura de xenon, în prezență de trifluorură de bor drept catalizator. Reacția cu hexafluorbenzen are loc regiospecific ca o adiție 1,4, cu formare de octafluor-1,4-ciclohexadienă. În articolul prezentat se arată studiile cu privire la regioselectivitatea adiției fluorului, la temperatura camerei, la derivați fluorsubstituiți ai naftalinei. Adiția, catalizată de trifluorura de bor, a fluorului la octafluornaftalină, cu bifluorura de xenon, se produce ca o adiție 1,4 și 1,2 și conduce la decafluor-1,4-dihidronaftalină și decafluor-1,2-dihidronaftalină. În cazul adiției fluorului la 2-metoxi- și 2-etoxiheptafluornaftalină, rezultă numai aducți 1,4, pe cînd adiția la 2-izo-propoxiheptafluornaftalină conduce la octafluor-1,2-dihidronaftalin-2-onă și 6-izopropoxinonafluor-1,4-dihidronaftalină.

ZAJC, B. și ZUPAN, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 5, mai 1982, p. 1617—1619.

E.B.

Sinteze ale unor noi 2-aril-5-aril/ariloximetil-1,3,4-oxadiazolo- [3,2-α]-s-triazină-7-tione și ale derivaților lor tioureici înrudiți, ca pesticide potențiale. Au fost sintetizate 15 noi 2-aril-5-aril/ariloximetil-1,3,4-oxadiazolo-[3,2-α]-s-triazină-7-tione, prin ciclizarea derivaților de N^1-aroil/ariloxi-acetil-N^2-(5-aril-1,3,4-oxadiazol-2-il)- tiouree cu $POCl_3$ și PCl_5. Derivații de tiouree au fost preparați prin reacția NH_2SCN cu clorurile de aroil/ariloxiacetil. Ca exemple de cale alternativă au fost sintetizate de asemenea șase oxadiazolo-s-triazine prin heteroreacție Diels-Alder, utilizînd 5-aril-1,3,4-oxadiazol-2-aril-izotiocianat și aril/ariloximetil-cianură. Nouă compuși reprezentativi au fost evaluați în privința activităților lor erbicide și fungicide, față de două buruieni, *Argemonè mexicana* și *Cyperus rotundus* și două specii de ciuperci, *Aspergillus niger* și *Helminthosporium oryzae*. Pe baza datelor de selecție, se dă o relație posibilă între structură și activitate pesticidă.

BHATTACHARYA, B. K., SINGH, H., YADAV, L.D.S. și HOORNAERT, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 110, nr. 2, 1982, p. 133—144.

A.W.

Sinteza polizaharidelor cu structură regulată. O importantă clasă de biopolimeri, care, alături de albumine și acizii nucleici, au un rol decisiv în procesele biologice, o constituie polizaharidele și biopolimerii micști cu catene carbonice, denumiți glicoconjugați, de tipul glicoproteinelor și a glicolipidelor. În articol se prezintă o amplă sinteză, pe baza celor mai recente date din literatură, asupra caracteristicilor generale și a metodelor moderne de sinteză a compușilor arătați.

KOCETKOV, N. K., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 7, iul. 1982, p. 1543—1572.

G.G.

Sinteza unor derivați de 5-(2-benzotiazolil)-1,2,4-triazoli substituiți în poziția 3, cu activitate hipotensivă. Se descrie sinteza unor 5-(2-benzotiazolil)-1,2,4-triazoli 3-alchiltio-substituiți, cu o grupă bazică în poziția 2 a substituentului alchilic. Toți compușii au fost preparați prin condensarea 5-(2-benzotiazolil)-3-mercapto-1,2,4-triazolului 4-alchil-, aril- sau aralchil-substituit cu 2-cloretil-N,N-dialchilamine sau cu N(2-cloretil)-piperidină, -morfolină și pirolidină. Bazele terțiare au fost cuaternizate cu iodură de metil.

RUSSO, F. și SANTAGATI, A., Boll. Chim. Farm., 121, nr. 4, apr. 1982, p. 159—166.

A.W.

Spectrele în infraroșu și legăturile de hidrogen intramoleculare la unele salicilanilide cu interes farmacologic. În vederea corelării activităților biologice și farmacologice cu structura și proprietățile fizice ale unor salicilanilide, au fost studiate conformațiile și legăturile de hidrogen ale acestor compuși, cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu, efectuîndu-se spectre în infraroșu pentru regiunile de alungire OH, NH și C=O. S-a constatat că legăturile de hidrogen intramoleculare în partea de saliciloil din moleculă au un rol important asupra activității antibacteriene a compușilor. Orice modificare structurală și conformațională în această parte influențează activitatea biologică a salicilanilidelor. Activitatea biologică nu este, însă, influențată considerabil de modificări conformaționale în partea amidică a moleculelor de salicilanilide.

ENDO, H., HIROTA, M., ITO. Y. TAKEUCHI, I. și HAMADA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. 55 ,nr. 5 ,mai 1982 p. 1564—1567.

E.B.

Baze Mannich ale benzimidazolilor, benzotriazolilor și ale altor compuși analogi, de interes farmacologic. 1. Au fost sintetizați un număr de compuși Mannich prin reacția dintre benzimidazoli, benzotriazoli și alți compuși heterociclici cu piperidina, morfolina și alchil- și aril-piperazina. Toți compușii obținuți au fost supuși unei ample selecții farmacologice și au manifestat activități farmacologice diferite. Între structura și activitatea derivaților astfel rezultați este greu de stabilit o corelație.

COLLINO, F. și VOLPE, S., Boll. Chim. Farm. 121, nr. 4, apr. 1982. p. 167—173.

A.W.

Relații cantitative structură-activitate la derivați ai pirazolil-pirimidinei în ceea ce privește activitatea lor analgesică. În vederea stabilirii activității analgesice a unor compuși ai pirazolului, au fost studiate corelații între activitatea unor derivați ai pirazolilpirimidinei și structura moleculară. Pentru aplicarea tehnicii relații cantitative structură-activitate, au fost stabiliți parametrii de structură. Parametrii hidrofobici au fost determinați experimental sau au fost estimați din date observate. Pentru reprezentarea aspectului steric au fost calculate refractivitățile molare din refractivitățile legăturilor. Indicii de mecanică cuantică au fost stabiliți prin metoda CNDO/2, în vederea explicării aspectelor electronice ale interacțiunilor medicament-acceptor. Geometriile moleculare au fost determinate prin cristalografie cu raze X. Din datele obținute s-au tras concluziile: există o valoare optimă pentru refractivitățile molare; pentru interacțiuni medicament-acceptor este necesar un aspect steric propriu; activitatea unui compus crește cu stabilitatea stării electronice; variabila de indicator se corelează puternic cu sarcinile nete la atomii inelului pirazolic și reflectează aspectul lui electronic; diferența de energie dintre orbitalul molecular neocupat, de energie cea mai mică, și orbitalul molecular ocupat, de energie cea mai înaltă, privind energia de tranziție, se corelează de asemenea cu activitatea compusului.

MIYASHITA, Y., SEKI, T., YOTSUI, Y., YAMAZAKI, K., SANO, M. ABE, H. și SASAKI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 5, mai 1982, p. 1489—1492.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Simularea numerică a propagării flăcării în amestecul metan-oxigen. Se prezintă rezultatele simulării numerice a propagării flăcării laminare plane, în amestecul metan-oxigen, la presiune atmosferică, cu trei modele diferite prin gradul de detaliere a cineticii chimice. Primul model, de tip global, nu conduce la rezultate satisfăcătoare nici pentru caracteristicile macroscopice, cum ar fi viteza laminară a flăcării, nici pentru caracteristicile microscopice, cum sînt profilul de concentrație și temperatură. Un alt model, de tip cvasi-global, poate furniza valori ale caracteristicilor macroscopice în acord cu datele experimentale, dar nu la caracteristici microscopice acceptabile. Al treilea model, derivat din modelele cinetice detaliate folosind aproximarea stării staționare, conduce la rezultate mai realiste, neputînd fi însă utilizat în studiul unor fenomene

de combustie mai complexe — combustia pluridimensională sau în curgere turbulentă.

DI BLASI, C., CONTINILLO, G., CRESCITELLI, S., RUSSO, G. şi TUFANO, V. Riv. dei Comb., nr. 6, iun. 1982, p. 169—180.

T.S.

Politica de conducere optimă a fermentărilor semicontinue prin programare dinamică. Înţelegerea aspectelor de nginerie la fermentările industriale necesită cunoaşterea fenomenelor fizice şi biochimice ca, de exemplu, transferul de masă şi de energie în sisteme eterogene, cinetică populărilor de microorganisme etc., pe lîngă modelarea matematică şi simularea cu computere. În articol se arată că ciclul „optim" de conducere a unei fermentări semicontinue poate fi evaluat prin metoda programării dinamice. Starea sistemului este descrisă printr-un set de variabile, cunoscute ca variabile de stare. Variabile externe sau de control sînt acelea care pot fi fixate de experimentator în etapa de proiectare sau în timpul operaţiei. Optimizarea politicii de operare necesită o apreciere a valorilor la care variabilele de operare pot conduce la orice moment la realizarea profitului maxim. O fermentare semicontinuă poate fi considerată ca o serie de etape care se succed în timp. În fiecare etapă sistemul se dezvoltă de la o stare iniţială şi trece la o nouă stare în funcţie de valorile pe care variabilele de control le preiau în etapă. Metoda optimizării a fost aplicată la alegerea ciclului optim de operare a fermentărilor semicontinue la producerea penicilinei pentru a se ilustra cum o metodă de optimizare, uzuală în ingineria chimică, poate fi aplicată cu succes la analiza proceselor biochimice.

ANNESINI, M. C., GIONA, A. R., MARRELLI, L. şi TORO, L., Ing. Chim. Ital., 18, nr. 5—6, mai—iun. 1982, p. 35—40.

E.B.

Dezvoltarea unui proces computerizat pentru un terpolimer special. Interpretarea matematică a copolimerizării cu privire la compoziţia chimică a monomerului şi polimerului este guvernată de aşa-numiţii parametrii de copolimerizare. Aceştia sînt rapoarte ale constantelor cinetice şi deci depind numai în mică măsură de temperatură. Alegerea tipului de reactor ce trebuie folosit, reprezentat prin distribuţia durată de menţinere /timp, poate influenţa compoziţia chimică a copolimerului ce trebuie produs. În articol se discută trecerea de la scară de laborator la scară superioară a unei producţii continue de copolimeri. În acest scop au fost efectuate experimentări în laborator cu trei sisteme binare şi au fost evaluaţi cei şase parametri de copolimerizare pentru sistemele ternare care interesau. În continuare, au fost simulate cu ajutorul unui program de computer comportarea combinaţiilor între reactoare simple ideale ţinînd seama de compoziţia unui terpolimer special. Pentru copolimerizări binare s-a aplicat ecuaţia Mayo-Walling, iar pentru sisteme ternare, ecuaţia Alfrey-Goldfinger.

WASSMUTH, G., Ind. Chim. Ital., **18**, nr. 5—6. mai-iun-1982, p. 41—44.

E.B.

Optimizarea parametrilor procedeului la fabricarea de pelicule, pe baza unui plan experimental cu mai mulţi factori. Pentru introducerea tehnologiei acoperirii cu pelicule în practica industrială trebuiau să existe două premise fundamentale: disponibilitatea unor substanţe peliculogene adecvate scopului şi metode productive pentru realizarea unor asemenea pelicule. Experienţele autorilor cît şi cele ale industriei de medicamente ungare au dovedit că lacurile Eudragit sînt adecvate pentru pelicule de medicamente. Scopul studiului întreprins de autori a fost stabilirea unei corelaţii generale a acoperirii cu pelicule, elaborarea unui plan experimental sistematic şi aplicarea acestuia. Ca substanţă de testare a fost ales preparatul enzimatic Dipankrin (scos de fabrica de medicamente Gedeon Richter, R.P.U.). S-a aplicat o tehnologie de acoperire cu suspensii de talc în soluţii de Eudragit L. Pentru determinarea parametrilor optimi a fost stabilit un program experimental pe baza unui plan de factori de tip 2^n, ceea ce permite posibilitatea sesizării numerice a factorilor, alegerii acelor factori care exercită o acţiune semnificativă, precum şi o privire de ansamblu asupra mărimii şi naturii interacţiunilor existente eventual între factori. Compoziţia peliculelor stabilită cu ajutorul unor modele matematice corespunde cu bună reproductibilitate cerinţelor.

DÉVAY, A., KOVÁCS, B., UDERSZKY, J. şi DÖMÖTÖR, Z., Pharm. Ind., **44**, nr. 8, aug. 1982, p. 830—833.

E.B.

Metodă de calcul pentru determinarea parametrilor precipitatelor cu un grad înalt de dispersie. Se prezintă rezultatele cercetărilor experimentale privind deshidratarea următorilor pigmenţi pe bază de anilină: galben stabil la lumină, roşu, galben-auriu. Se propune o metodă de calcul (în care se ia în consideraţie posibilitatea formării crăpăturilor în turtele de pigment filtrate), prin care se poate determina durata procesului de deshidratare şi conţinutul final de umiditate a precipitatului, la o presiune de lucru dată.

REINFART, V. V., KIRSANOV, . O. S. şi PANKRATOV, B. V., Him. Prom., nr. 7, iul. 1982, p. 424—425.

G.G.

Proiectarea şi trecerea la scară mai mare a cristalizoarelor. Fluxul într-un cristalizator trebuie, pe de o parte, să menţină cristalele în suspensie, iar pe de altă parte, trebuie să creeze o anumită stare de amestecare. Proiectarea cristalizoarelor este anevoioasă întrucît trebuie să se ţină seamă atît de principiile conservării masei şi energiei, cît şi de principiul conservării numărului de cristale atunci cînd se urmăreşte o anumită distribuţie granulometrică. Viteza de creştere a cristalelor poate depinde de suprasaturare, temperatură, dinamica fluidelor şi mărimea granulelor. Şi impurităţile pot influenţa creşterea cristalelor. Deşi există un număr mai mare de relaţii pentru calcularea vitezei de creştere a cristalelor, nici una nu poate descrie aspectele menţionate, în totalitatea lor. În articol sînt discutate cîteva din relaţiile mai importante. În continuare sînt discutate ratele de formare a germenilor în cristalizoare MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal). Teoria MSMPR consideră, în mod simplificat, că un cristalizor, cu funcţionare continuă, este amestecat în mod ideal, că volumul nu se modifică, că creşterea cristalelor este independentă de mărimea granulelor şi că nu intervin nici ruperea nici aglomerarea. Tehnica de experimentare MSMPR permite stabilirea de date cinetice. Ea a fost experimentată pînă în prezent pe opt sisteme: clorură de potasiu, alaun de potasiu, sulfat de amoniu, alaun de amoniu, clorură de sodiu, azotat de potasiu, sulfat de potasiu şi cromat de potasiu, care sînt discutate pe larg, ca şi influenţa solicitării mecanice asupra ratei de formare secundară a germenilor. Se arată în final că cerinţele teoriei MSMPR sînt satisfăcute numai aproximativ într-un cristalizor cu agitator, de 10 l, dar niciodată într-un aparat industrial. Sînt prezentate calitativ devierile care pot apare.

MERSMANN, A., Chem. — Ing. — Tech., **54**, nr. 7, iul. 1982, p. 631—643.

E.B.

Separatoare-ciclon pentru separarea unor fluxuri gaz/solid. Ciclonul foloseşte pentru separarea de particule solide dintr-un curent de gaz. Pentru gradul de separare este concludent fluxul de masă solidă care rămîne în fluxul de gaz. Articolul tratează teoria procesului de separare în ciclon cu situaţiile în fluxuri la separare, mărimile limită ale particulelor de solide şi gradul de separare a fracţiunilor, apoi producerea turbioanelor tangenţiale, pierderile de presiune, comportarea la separare a solidelor etc. În continuare se discută optimizarea cicloanelor cu ajutorul unor calcule aerodinamice ţinînd seamă ca parametri de capacitatea de separare, necesarul de energie şi costurile de investiţii. În final sînt descrise cele mai uzuale forme constructive de cicloane. Se arată că în unele cazuri, capacitatea de separare poate fi îmbunătăţită prin montarea în serie a mai multor cicloane, ceea ce are, însă, dezavantajul unei măriri a pierderilor de presiune.

BOHNET, M., Chem. — Ing. — Tech., **54**, nr. 7, iul. 1982, p. 621—630.

E.B.

Utilizarea aparatelor peliculare în procesele de rectificare şi distilare. Se descriu principalele tipuri de aparate peliculare: coloanele tubulare, coloanele cu umplutură plană şi alte tipuri de umpluturi şi, de asemenea, aparatele tubulare cu rotor interior, utilizate în diferite procese de rectificare şi distilare. Se dau caracteristicile hidrodinamice ale aparatelor prezentate şi ecuaţiile pentru calculul parametrilor hidraulici şi a valorilor schimbului de masă în aparate peliculare. Se indică domeniile de utilizare practică a aparatelor peliculare.

OLEVSKI, V. M., SAFRANOVSKI, A. V., AMELIN, L. N., şi RUCINSKI, V. R., Him. Prom., nr. 8, aug. 1982, p. 492—499.

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Precipitarea sulfaţilor metalelor alcalino-pământoase. S-au cercetat proprietăţile suspensiilor de $CaSO_4$, $SrSO_4$ şi $BaSO_4$, preparate prin precipitarea discontinuă (iar în cazul $BaSO_4$ — şi continuă) din soluţiile clorurilor corespunzătoare prin adăugarea unei cantităţi echimoleculare de Na_2SO_4 sau H_2SO_4, la temperatura de 25°C. În toate cazurile filtrarea precipitatelor formate decurge conform teoriei generale a filtrării. S-a studiat efectul unor adaosuri introduse în suspensiile de sulfaţi, precum şi a modului de agitare asupra rezistenţei la filtrare. Au fost deduse ecuaţiile empirice care descriu dependenţa porozităţii turtelor de pe filtre în funcţie de concentraţiile iniţiale ale soluţiilor şi de depresiunea utilizată la filtrare.

SÖHNEL, O., Chem. Prům., **32**, nr. 6, iun. 1982, p. 298—300.

G.G.

Descompunerea termică a azotatului de amoniu la presiune mărită. S-au determinat valorile parametrilor procesului de descompunere termică a soluţiilor de 80% azotat de amoniu la presiuni mărite. S-a lucrat la temperaturi pînă la 240°C şi la presiuni pînă la 1,8 MPa. S-a stabilit că la valorile de *p*H cuprinse între 3,3 şi 7,8, la temperaturi pînă la 230°C, pierderile de azotat de amoniu datorită descompunerii sînt reduse, ele fiind de ordinul a 0,005—0,06%. La temperatura de 240°C, pierderile devin considerabile, atingînd 3%.

STRIJEVSKI, I. I., MOSCOVICI, F. B., PODŞIVALOVA, G. N. şi SIDORINA, I. I., Him. Prom., nr. 7, iul. 1982, p. 413—414.

G.G.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Studiul procesului de amonizare a superfosfatului dublu. S-au efectuat cercetări experimentale asupra procesului de amonizare a superfosfatului dublu într-un tambur rotativ model. Au fost determinate curbele cinetice ale procesului, care descriu legarea amoniacului în granulele de superfosfat şi s-au determinat condiţiile optime de lucru. Temperatura optimă de amonizare este de 70—80°C, ceea ce implică răcirea materialului în timpul procesului, care este însoţit de degajare de căldură.

GRIŞAEV, I. G., şi NAZIROVA, L. Z., Him. Prom., nr. 7, iul. 1982, p. 408—410.

G.G.

Cercetarea procesului şi a produselor de descompunere termică a ortofosfatului de amoniu $(NH_4)_2HPO_4$. În urma descompunerii termice a fosfaţilor de amoniu se pot forma polifosfaţii de amoniu, compuşi care prezintă un mare interes în tehnologia modernă de producere a îngrăşămintelor complexe. S-a cercetat descompunerea termică a $(NH_4)_2HPO_4$ în aer, la temperaturi cuprinse între 130 şi 950°C şi s-a analizat conţinutul de P_2O_5 legat în formele condensate (polifosfaţi), la intervale de cîte 50°C, pînă la temperatura de 450°C. La temperaturi mai ridicate (între 550 şi 590°C) s-a urmărit compoziţia produselor de disociere termică. Au fost determinate condiţiile de lucru necesare pentru formarea polifosfaţilor liniari.

SCEGROV, L. N. şi ANTRAPŢEVA, P. M., J. Neorg. Him., **27**, nr. 7, iul. 1982, p. 1667—1670.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Prelucrarea pe cale chimică a reziduurilor de distilare de la fabricarea anhidridei ftalice. Valorificarea reziduurilor de la fabricarea anhidridei ftalice reprezintă o importantă problemă tehnico-economică, ţinînd seamă că aceste reziduuri mai conţin cantităţi apreciabile de anhidridă (20—40% masă). O cale de valorificare este prelucrarea reziduurilor la ftalimidă. În literatura de specialitate este descrisă o metodă pentru această transformare, dar ea conduce la un produs impur, nefolosibil. În articol se descrie o metodă pentru separarea selectivă a anhidridei ftalice din reziduurile de distilare de la fabricarea anhidridei ftalice şi obţinerea în continuare a ftalimidei. Metoda constă în tratarea reziduurilor cu soluţie de amoniac pînă la *p*H de 4—8; evaporarea apei; descompunerea termică a ftalatului de amoniu în prezenţa celorlalte componente de distilare, cu o concomitentă hidroliză parţială a sării la ftalimidă şi îndepărtare de amoniac şi apă; separarea ftalimidei din reziduu prin sublimare în vid sau în curent de azot. O modificare a procedeului constă în intercalarea unei filtrări după tratarea reziduului cu soluţie de amoniac. În acest caz nu se mai formează intermediar un sublimat de culoare roşie format din 5,12-dihidroxinaftacenchinonă, pe lîngă cantităţi reduse de 12-hidroxinaftacenchinonă.

JAKUBOWICZ, L., WOJTOWICZ, T., LATOCHA, C. şi HETPER, J. Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 8, aug. 1982, p. 416—417.

E.B.

Agenţi tensioactivi amfoteri — structură, proprietăţi şi posibilităţi de utilizare. După natura grupelor hidrofile, agenţii tensioactivi se împart în neionic, ionic şi amfoteri. Acestea din urmă pot fi, în funcţie de tipul legăturii la atomul de N, agenţi tensioactivi propriu-zişi amfoteri şi betaine, în a căror moleculă există un atom de N tetravalent şi deci, o sarcină pozitivă fixată de N. Multitudinea structurilor de agenţi tensioactivi amfoteri chimic posibile se limitează, din cauza procedeelor de obţinere adesea costisitoare la derivaţii materiilor prime uşor accesibile. În practică, se întîlnesc aproape exclusiv agenţi tensioactivi amfoteri avînd combinaţii de atom de N cuaternar — grupă carboxilică. În articol sînt rezumate structurile de bază ale agenţilor tensioactivi amfoteri curenţi, precum şi procedeele de fabricare a principalelor lor reprezentanţi, acestea fiind: alchilglicinaţii cu catena lungă, alchilamidoglicinaţii, alchilaminopropionaţii şi alchilbetainele. Se enumeră caracteristicile lor comune, care le deosebesc de ceilalţi agenţi tensioactivi, şi anume: 1. sensibilitate mică la duritatea apei, capacitatea de dispersare a săpunului de Ca, compatibilitate cu electroliţii; 2. combatibilitatea cu ceilalţi agenţi tensioactivi; 3. sînt bine tolerate de piele şi ţesutul conjunctiv; 4. proprietăţi antimicrobiene; 5. putere detergentă faţă de suprafeţele dure şi materiale textile; 6. efecte antistatice şi de avivare. În încheiere, se trec în revistă principalele lor utilizări: în produsele cosmetice, sanitare, farmaceutice, în detergenţi, la fabricarea fibrelor şi a materialelor textile, în produsele antiincendiare, în industria petrolieră, la fabricarea şi prelucrarea materialelor plastice.

PLOOG, U., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **108** (55), rr. 12, 15 iul. 1982, p. 373—376.

A.W.

Selectarea inhibitorilor pentru monomeri vinilici. La alegerea inhibitorilor pentru controlul polimerizării în timpul depozitării sau al prelucrării monomerilor, pe lîngă considerentele privind preţul de cost şi eficienţa trebuie avuţi în vedere şi alţi factori: toxicitatea, apariţia culorii, manipularea, uşurinţa de a fi îndepărtat sau de a i se anula efectul prin adăugarea unui exces de iniţiator de polimerizare. Testarea inhibitorilor pentru procese s-a

făcut prin refluxarea monomerilor în condiţii similare cu cele din procesul ce se simulează, iar a celor pentru depozitare prin timpul necesar declanşării polimerizării. S-a studiat inhibarea metacrilatului de metil, stirenului şi acetatului de vinil în prezenţa unor inhibitori uzuali. Cele mai bune rezultate de inhibare în proces a celor trei monomeri se obţin cu *p*-benzochinonă, în timp ce pentru depozitare pentru metacrilat de metil şi acetat de vinil este recomandată hidrochinona, iar pentru stiren este adecvată *terţ*-butilcatechina.

DOUGLAS, T. L., VON BRAMER, P. T. şi JENKINS, W. L., Hydroc. Process., 61, nr. 6, iun. 1982, p. 109—112.

T.S.

Fermentarea acidului citric — probleme biotehnologice şi posibilităţi de control cu computer. Actualmente, acidul citric, care are o producţie mondială de circa 350 000 t/an, se fabrică numai fermentativ, după procedeul la suprafaţă sau cel de submersie, cu hidraţi de carbon ca materii prime şi anumite tulpini de mucegaiuri *Aspergillus niger* drept microorganisme. În general, ca materie primă se foloseşte melasă, şi anume, la procedeul de suprafaţă se preferă melasă din sfeclă, iar la cel de imersie se preferă melasă din trestie. Introducerea unor materii prime complexe, cum este melasa, ridică o serie de probleme, legate, pe de o parte, de ape reziduale, pe de altă parte, de conducerea microbiologică a procesului. Pentru a se putea urmări activităţile metabolice ale ciupercii în timpul fermentaţiei, la procedeul de submersie, fermentatorii au fost echipaţi cu diferite poziţii de măsurare, în vederea sesizării unor modificări fizico-chimice în mediu, precum şi cu instalaţii pentru analiza gazelor reziduale. Prelucrarea datelor obţinute a fost făcută cu un computer „on-line" cuplat de procesul de fermentare. Această cuplare s-a dovedit a fi un auxiliar extrem de eficace pentru controlul şi reglarea procesului de producţie a acidului citric, permiţînd o semnificativă mărire a randamentului în produs, pe bază de modele stabilite după datele obţinute.

SIEBERT, D. şi HUSTEDE, H., Chem. — Ing. — Tech., 54, nr. 7, iul. 1982, p. 659—669.

E.B.

MEDICAMENTE

Cercetarea unor geluri emulsive conţinînd Emulgator E. Au fost studiate consistenţa, stabilitatea şi eliberarea medicamentului în cazul unor geluri (creme) conţinînd un Emulgator E. Emulgatorii E sînt combinaţii de eteri polietilenglicol — alcool gras cu alcooli graşi nemodificaţi. Ei sînt neionogeni şi au acţiune autoemulgatoare. Alifia de bază a fost un gel de hidrocarburi, cu compoziţia: Esma P=30%, parafină lichidă=70%, căruia i s-au adăugat un Emulgator E şi apă distilată. Substanţa activă testată a fost acidul salicilic. S-a constatat că apa emulgată scade exponenţial valoarea parametrilor reologici. Cu creşterea viscozităţii cremelor, cantitatea de medicament pus în libertate scade. Deci din punctul de vedere al punerii în libertate a medicamentului, este favorabilă o consistenţă mai moale, respectiv o viscozitate mai mică a cremelor.

KEDVESSY, G., ERÖS, I. şi BIHARI, P., Pharm. Ind., 44, nr. 8, aug. 1982, p. 843—846.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Cu privire la mecanismul de protecţie a vopselelor cu miniu de plumb. Solubilitatea miniului de plumb în stratul subţire de umiditate, care la coroziunea oţelului formează mediul corosiv, este foarte redusă fără prezenţa componentei uleioase. Ca urmare, conţinutul ionilor cu plumb în asemenea soluţii este mic şi pigmentul ca atare nu poate manifesta o acţiune protectoare remarcabilă. Apa care pătrunde prin vopsea devine saturată cu compuşii solubili cu plumb şi este probabil că la limita vopsea/suprafaţa oţelului să se producă o cementare. Autorii au studiat oţelul în extracte apoase cu modele de vopsele, pigmentate cu miniu de plumb sau nepigmentate, pe bază de lianţi reactivi sau nereactivi. Pe baza acestor extracte apoase au fost stabilite curbe de polarizare potenţiodinamice. S-au tras concluziile următoare: În extractul din vopsele-firnis nepigmentate, reacţiile de coroziune pe fier se desfăşoară similar celor în soluţii acide, adică cu domeniul de coroziune în stare activă şi cu pasivizare în continuare. În extractele din vopsele-firnis pigmentate cu miniu de plumb este prezentă o cantitate suficientă de compuşi cu plumb solubili în apă care sînt în stare a fi reduşi la plumb metalic. În extractele din vopsele-firnis pigmentate, dizolvarea fierului în stare activă nu se desfăşoară în aceeaşi măsură ca la vopselele nepigmentate; domeniul pasivizării este lărgit. Prin urmare, la mecanismul de protecţie a vopselelor miniu de plumb/ulei a suprafeţei oţelului participă marea reactivitate a extractului din pelicule nepigmentate împreună cu separarea de plumb din filme pigmentate.

PRAŽAC, M. şi SVOBODA, M., Farbe Lack, 88, nr. 8, aug. 1982, p. 630—631.

E.B.

Întărirea siliconilor prin radiaţii. Acoperirile cu siliconi, mai exact polisiloxani, se fac cu un prepolimer în forma lichidă sau vîscoasă pe un substrat, după care urmează un proces de „uscare" sau întărire. În multe cazuri, în vederea îmbunătăţirii proprietăţilor mecanice sau stabilităţii chimice este necesară o reticulare a acoperirilor. Aceasta se poate realiza termic, prin reacţia chimică a anumitor grupe funcţionale pe polisiloxan sau printr-o polimerizare reticulantă indusă de radiaţii. Avantajoasă în acest din urmă caz s-a dovedit întărirea cu ajutorul luminii ultraviolete, respectiv prin radiaţii de electroni. Pentru acest proces este necesară o modificare a polisiloxanilor cu grupe nesaturate, care permite o polimerizare efectivă produsă de radiaţii. Autorii au efectuat cercetări cu scopul găsirii unor posibilităţi pentru modificarea pe cale chimică a polisiloxanilor cu legături duble C=C active, accesibile unei întăriri prin radiaţii. Ei au încercat diferite acrilări, precum şi modificări cu olefine 1,1-disubstituite. Încercările de acrilare a siloxanolilor cu grupe SiOH terminale nu au dat rezultate favorabile. Polisiloxanii modificaţi prin grupe olefinice 1,1-disubstituite pot fi întăriţi, deşi produsele obţinute prezintă durităţi diferite. Reticularea probelor a fost controlată după conţinutul de gel în probe şi prin duritatea la pendul. Cercetările au arătat că duritatea acoperirilor, cu tot gradul lor mare de reticulare, este relativ mică în comparaţie cu cea a acoperirilor organice din prepolimer acrilat. Ca urmare, ele sînt aplicabile acolo unde se cere un grad mare de reticulare, dar o duritate mică.

JÄGER, A., KOCHS, H., ROSENBERG, A. şi HEUSINGER, H., Farbe Lack, 88, nr. 8, aug. 1982, p. 632—635.

E.B.

Urmărirea întăririi unor mase de etanşare din polisulfuri. Polisulfurile întărite (numite şi tioplaste sau tiocol) se caracterizează prin stabilitate mare faţă de influenţele atmosferice, precum şi faţă de uleiuri şi benzine. La alegerea adecvată a polisulfurii se obţin elastomeri care păstrează proprietăţile lor elastice pînă la circa — 50°C. În practică, se adaugă sistemului format din polisulfura lichidă şi agentul de întărire, alte substanţe, care influenţează procesul de întărire sau produsul final: plastifianţi, substanţe de umplutură, pigmenţi, sulf, acceleratori, inhibitori şi oxidantul propriu-zis (pigmenţi anorganici, ca PbO_2 şi MnO_2 sau chiar peroxizi organici). Scopul studiului autorilor a fost ca, prin cercetări adecvate, să lămurească influenţa acestor adaosuri, mai ales acţiunea asupra vitezei de întărire. Pentru a se ajunge la rezultate interpretabile s-a aplicat o combinaţie de diferite metode: măsurători DSC (Diferenţial Scanning Calorymetry = calorimetrie diferenţială de explorare), care dau indicaţii cantitative cu privire la entalpia de reacţie, ordinul de reacţie, viteza de întărire şi energie de activare a reacţiei de întărire; măsurători de viscozimetrie, care indică în mod calitativ influenţa adaosurilor asupra vitezei de întărire şi permit concomitent o evaluare a duratei de prelucrare; măsurători de duritate după Shore A, care permit determinarea duratei de întărire. Cercetările au fost efectuate asupra unui sistem format din două componente: o componentă era pe bază de polisulfură lichidă, iar cealaltă compo-

nentă era pe bază de MnO_2. S-a tras concluzia din rezultatele obţinute că prin combinarea metodelor de cercetare se poate deduce influenţa adaosurilor şi a temperaturii asupra vitezei de întărire a maselor lichide de polisulfuri.

BRUN, CH. şi BÜHRER, H., Farbe Lack, **88**, nr. 8, aug. 1982, p. 636—641.

E.B.

PETROL PETROCHIMIE

Folosirea unor distilate petroliere parafinoase pentru obţinerea unor componente de bază ale uleiurilor de transformatoare. În R.D.G. au fost efectuate cercetări în vederea obţinerii unor uleiuri de transformatoare din ţiţeiul pipeline. În acest scop s-a folosit procedeul microbiologic pentru obţinerea de albumine, cînd rezultă şi o fracţiune de ulei Diesel săracă în parafine. Fracţiunea „straighrun", obţinută de la distilarea ţiţeiului şi folosită ca materie primă în procedeul microbiologic, are un domeniu de fierbere 518—658 K, un conţinut de *n*-parafine de circa 15—20% şi un conţinut de sulf de circa 1%. Această fracţiune este supusă unui tratament biologic, cînd cea mai mare parte din parafine normale sînt transformate în proteine. Amestecul drojdii-apă-uleiuri este apoi separat. Distilatul de petrol deparafinat pe cale microbiologică este purificat şi hidrorafinat în vederea reducerii conţinutului de sulf. Prin separare distilativă se obţine un produs cu domeniu de fierbere 568—658 K, care reprezintă o valoroasă componentă de bază pentru uleiurile de transformatoare. Ea are o viscozitate de $13{,}5.10^{-3}$ m^2/s şi un punct de inflamabilitate de 417 K.

HIEKE, W., KOCKERT, M., GENTZSH, H., BAUCH, J. şi BOHLMANN, D., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 8, aug. 1982, p. 418—420.

E.B.

Distribuţia sulfului şi azotului în fracţiunile petroliere. Fracţiunile rezultate la distilarea atmosferică la 225—260, 360—420°C şi cea în vid la 420—480, 480—540°C şi reziduul + 540°C de la distilarea petrolului de diverse provenienţe au fost analizate în vederea stabilirii distribuţiei compuşilor cu sulf şi azot. Metodele analitice folosite în acest scop au fost calcinarea, cromatografia, potenţiometria, fotometria şi polarografia. Sulful se găseşte îndeosebi ca sulfuri organice, ciclice şi aciclice (5—55% din sulful total) şi compuşi heterociclici (45—95% din sulful total). Azotul din fracţiunile cu domeniu de fierbere 225—540°C apare în mod egal în compuşi neutri şi compuşi bazici sau slab bazici. În cazul compuşilor cu azot din reziduul de distilare în vid de asemenea predomină cei neutri, cei bazici, slab bazici şi asfaltenele, fiind în proporţii aproximativ egale. Compuşii cu azot neutrii sînt mai ales carbazoli, iar compuşii bazici — amine aromatice terţiare. Circa jumătate din sulful total se află în fracţiunile distilate, iar restul în reziduul distilării în vid. Din azot, 20—25% este prezent în distilat şi 70—80% în reziduul distilării în vid.

RAITH, J. şi LANIK, A., Erdol-Erdgas-Z., **98**, nr. 5, mai 1982, p. 169—175.

T.S.

COROZIUNE

Protecţia anticorosivă a oţelului. Pe baza informaţiilor luate din domeniul construcţiilor de suprafaţă şi subterane se apreciază că în Marea Britanie se pierd prin coroziune 3,5% din produsul social brut, iar în R.F.G. şi în Austria 2,5%, ceea ce pentru R.F.G. însemnează 30 miliarde mărci. Se evaluează, de asemenea, că 25% din cheltuielile totale puteau fi evitate printr-o mai bună valorificare a cunoştinţelor şi tehnicilor existente. Se dau următoarele cifre comparative: cheltuielile pentru reclame în R.F.G. reprezintă circa 30 miliarde mărci anual, iar ajutorul dat pentru dezvoltarea ţărilor din lumea a treia a fost în 1980 de circa 6 miliarde mărci. Articolul discută succint diferitele metode de protecţie contra coroziunii oţelului, pe care le împarte în active şi pasive. Prin protecţia activă, articolul înţelege evitarea coroziunii printr-o proiectare corespunzătoare, cît şi prin acţionare asupra procesului de coroziune (eliminarea substanţelor agresive, influenţarea asupra acestora şi acţionare asupra procesului electrochimic. Protecţia pasivă, include protejarea suprafeţei oţelului de substanţele agresive, prin straturi acoperitoare (anorganice, metalice, nemetalice organice şi nemetalice anorganice).

OETEREN, K. A. VAN, Chem. Ind., **105**, (XXXIV), nr. 8, 1982, p. 533—536.

A.W.

APE REZIDUALE

Posibilităţi de folosire a $Mg(OH)_2$ în combinaţie cu bentonita la tratarea apelor reziduale. 1. Proprietăţile de floculare şi sedimentare a $Mg(OH)_2$ în combinaţie cu bentonita. La tratarea apelor reziduale se manifestă tendinţa de înlocuire a floculanţilor de săruri de metale, uzuale, dar scumpe, cu compuşi secundari mai ieftini şi care se găsesc în cantităţi mari. În acest caz, însă, este necesară o combinare cu alţi reactivi cu proprietăţi de floculare. Ca şi agenţii de floculare uzuali formaţi din hidroxizi de metale, $Mg(OH)_2$ manifestă bune proprietăţi de adsorbţie şi floculante şi poate prezenta interes pentru tratarea apelor reziduale. Problema flocularii cu acest hidroxid constă, însă, în faptul că hidroxidul formează precipitate gelatinoase şi voluminoase, cu proprietăţi de floculare şi sedimentare nefavorabile. Pentru îmbunătăţirea acestor proprietăţi a fost introdusă bentonita. Pentru studierea sistemului de floculant $Mg(OH)_2$-bentonită a fost folosită o aparatură cu agitare cu ajutorul căreia procesul de floculare a fost urmărit continuu prin măsurători de turbidimetrie şi fotografie de flocoane. Discuţiile au fost efectuate luînd drept criteriu de comparaţie $Fe(OH)_2$. Cercetările modelare cu privire la flocularea şi sedimentarea $Mg(OH)_2$ a arătat că aceste proprietăţi sînt îmbunătăţite prin adaos de argilă. Bentonita adăugată modifică raportul densitate/mărime al agregatelor de particule de $Mg(OH)_3$ şi măreşte viteza de sedimentare, care este, însă, mai mică decît cea a particulelor de $Fe(OH)_3$. Adaosul de argilă reduce volumul sedimentului la valori similare celui al $Fe(OH)_2$. Cercetări cu privire la stabilitatea flocoanelor au arătat că agregatele de $Mg(OH)_2$-argilă sînt mai puţin sensibile faţă de procesul de agitare decît particulele de hidroxid de fier. Drept sistem de floculare se poate folosi soluţia reziduală de la prelucrarea carnalitei, care conţine clorură de magneziu, şi o făină de argilă cu conţinut mai mare de montmorilonit.

HOPPE, H. şi TÄGLICH, H. J., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 8, aug. 1982, p. 411—415.

E.B.

Experimentarea industrială a procesului de purificare a apelor reziduale de clorbenzen. S-au efectuat experimentări la scară industrială în vederea purificării de clorbenzen a apelor reziduale din producţia izocianaţilor. Purificarea s-a realizat într-o instalaţie prevăzută cu membrane filtrante poliuretanice. Conţinutul de clorbenzen, care iniţial era de 700—17 000 mg/l, se poate reduce de 2—8 ori, în funcţie de numărul de recirculări.

AVDONIN, I. A., KORNEVA, L. V. şi REKŞINSKI, I. I., Him., Prom. nr. 8, aug. 1982, p. 504—505.

G.G.

PROTECŢIA MUNCII

Răspîndirea unor nori de gaze explozibile în apropierea instalaţiilor din industria chimică. Ieşirea unor cantităţi mari de fluide combustibile din instalaţii ale industriei chimice şi petrochimice sau cîteva domenii ale industriei de bază este cercetată cu atenţie în ultimii ani, în legătură cu probleme de securitate. Sînt ridicate probleme cu privire la modurile de eliberare şi consecinţele amestecării fluidelor cu atmosfera, formarea unor amestecuri care se pot aprinde şi acţiunea exploziilor după aprinderi. Conţinutul articolului se referă la răspîndirea unor fluide gazoase în

apropierea de construcţii tipizate din instalaţii industriale în timpul ieşirii lor din instalaţie, respectiv punerii lor în libertate. Sînt discutate modele matematice cu privire la răspîndirea norilor de gaze, insistîndu-se asupra norilor de gaze formaţi brusc, cîmpului de fluxuri în dosul unor obstacole, fluxurilor verticale şi modelului binomial după Forsdyke, care se referă la procesele de răspîndire şi amestecare în curentul de vînt ce porneşte de la un punct. Datorită apariţiei de turbulenţă se recomandă în plus pentru calcule, cercetări referitoare la canale de aer, care dau informaţii preţioase asupra răspîndirii de substanţe în apropiere de clădiri. O configuraţie nefavorabilă pentru apariţia unor acumulări mai mari de gaze reprezintă un aranjament de construcţii în formă de U cu flux incident pe partea convexă.

KREMER, H., Chem. — Ing. — Tech., **54**, nr. 8, aug. 1982, p. 730—735.

E.B.

DIVERSE

Utilizarea prelucrării electronice a datelor la o întreprindere medie. Cu ajutorul unui exemplu descris mai amănunţit în articol, se arată că prelucrarea electronică a datelor este aplicabilă, în cazul unei concepţii corespunzătoare şi al luării în consideraţie a necesităţilor practice, şi pentru întreprinderile de mărime medie. Important este să se întocmească un program de computer adaptat organizării întreprinderii şi chiar, pe cît se poate, condiţiilor ei individuale. Programele modulare, de felul celor oferite de fabricanţii de computere, sînt prea voluminoase, prea greu adaptabile şi necesită calculatoare mai mari, fiind astfel neadecvate întreprinderilor medii. O condiţie esenţială este aceea ca lucrătorii de la întreprindere să se identifice, la planificare şi introducere, cu noua organizaţie şi să asigure reuşita în practică. În cazul exemplului din articol, planificarea s-a făcut în strînsă colaborare cu şeful secţiei de desfaceri, iar programarea s-a efectuat în mod corespunzător. Introducerea s-a făcut treptat, după următoarele domenii: 1. Evoluţia comenzilor de la intrarea lor, pînă la livrare. 2. Statistici de vînzare. 3. Situaţia inventarului. 4. Contabilitate; calcule de salarii. 4. Dirijarea materialelor; calcule de valori nominale şi reale.

KESPER, H. şi LANG, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **108**, nr. 12, 15 iul. 1982, p. 367—371.

A.W.

Suprimarea fumului de către ferocen la combustia PVC-ului. Autorii prezintă un studiu cu privire la suprimarea fumului de către ferocen la combustia PVC-ului. Pentru comparare a fost cercetată şi influenţă Fe_2O_3. În general, două condiţii sînt identificate: arderea şi formarea de fum. Există, însă, un domeniu larg de temperaturi în care cele două moduri de temperaturi coexistă astfel încît cantitatea de fum dezvoltat este o funcţie de temperatură de combustie. Şi dimensiunile particulelor de fum sînt deseori influenţate de modul de combustie. Autorii au dezvoltat un aparat de combustie care permite măsurători de densitate de fum în funcţie de temperatura de combustie şi permite de asemenea estimarea dimensiunilor particulelor. Concomitent cu dezvoltarea fumului a fost urmărită şi dezvoltarea de CO_2 pentru a se putea constata eventuale fenomene de oxidare a substratului. Analiza gazelor dezvoltate în timpul descompunerii termice a fost efectuată atît la polimerul pur, cît şi la proba cu aditiv în vederea observării unor eventuale produse de piroliză. Din rezultatele obţinute reiese că ferocenul acţionează drept catalizator de reticulare la combustia PVC-ului, producînd o creştere a randamentului de substrat şi o reducere a fumului dezvoltat. Ferocenul, în condiţiile experimentale, este menţinut în amestecurile cu PVC şi interacţionează puternic cu polimerul în timpul combustiei. Reducerea cantităţii de fum nu este cauzată de oxidarea catalitică a polimerului, ci procesul de oxidare indus de ferocen corespunde oxidării substratului.

BALLISTRERI, A., MONTAUDO, G., PUGLISI, C., SCAMPORRINO, F. şi VITALINI, D., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 6, iun. 1982, p. 403—408.

E.B.

Evoluţia şi utilizările sistemelor de enzime fixate. Enzimele sînt biocatalizatori care catalizează conversii în metabolism, fie în interiorul, fie în exteriorul celulelor. Asemenea enzime, dar chiar şi întreaga celulă, pot fi fixate sau imobilizate pe compuşi de cele mai diferite feluri, astfel încît, din punct de vedere practic, ele devin mai uşor manipulabile. Enzimele se numesc „fixate", dacă prezintă o reducere generală sau numai una locală a mobilităţii într-o soluţie apoasă. Pentru a face utilizabile sistemele de enzime imobilizate, este necesar ca proprietăţile catalitice ale biocatalizatorilor să nu fie afectate sau deteriorate într-o măsură considerabilă. În articol se trec în revistă diferitele metode de fixare a enzimelor, cum sînt adsorbţia, formarea de ioni, formarea de covalenţe, reticularea intermoleculară, înglobarea enzimelor sau a microorganismelor, includerea într-un corp galben semipermeabil, încapsularea într-un corp de membrană semipermeabil, cuplarea prin faze rigide a unei enzime într-un sistem bifazic apos. Se dau exemple de utilizări ale sistemelor de enzime imobilizate, insistîndu-se asupra celor cu glucozizomerază, amino-acidacilază, penicilinamidază, lactază, amiloglucozidază, 5,28-fosfodiesterază, AMP-dezaminază şi asupra întrebuinţărilor enzimelor în chimia analitică. Se schiţează perspectivele utilizărilor sistemelor de enzime fixate în industria farmaceutică, chimică şi alimentară.

KELLER, R., FISCHER, E. şi SCHLINGMANN, M., Chem. Ind., **105**, (XXXIV), nr. 8, 1982, p. 524—528.

A.W.

Obţinerea şi avantajele anticorpilor monoclonali. Anticorpii au fost descoperiţi de peste 80 de ani, dar abia de curînd capacitatea lor de instrumente analitice a început să fie exploatată mai intens. Introducerea radioimunoprobei sau a enzimoimunoprobei pentru analiza cantitativă a substanţelor biologice ilustrează această evoluţie. Cu ajutorul tehnicilor recent elaborate, au fost găsite noi posibilităţi de purificare a substanţelor naturale, de exemplu, prin formarea unui anticorp monoclonal împotriva interferonului, care găseşte utilizare la producerea industrială a interferonului. Obţinerea anticorpilor monoclonali după necesităţi, în cantităţi mari, este o biotehnologie cu un viitor foarte promiţător pentru medicina clinică, industrie şi dezvoltarea ştiinţifică. Între timp a fost elaborat un mare număr de celule mielomice hibride, care produc anticorpi împotriva a multe substanţe, cum sînt cele ale grupei sangvine, viruşii, celulele canceroase, bacteriile, paraziţii, interferonul, hormonii etc., pentru diverse scopuri.

MILSTEIN, C. şi KÖHLER, G., Chem. Ind., **105**, (XXXIV), nr. 8, 1982, p. 523—524.

A.W.

Indicatori tehnico-economici '80

31. *DETERGENŢI BIODEGRADABILI*

Procedeul ARCO-Technology

Procedeul constă din clorurarea normalparafinelor la monoclorparafine, urmată de alchilarea acestora cu benzen, în prezenţă de catalizator. *n*-Parafina este introdusă într-un reactor de clorurare împreună cu clorul. Reactorul folosit este de tip conductă şi asigură o selectivitate ridicată a procesului pentru monoclorparafine. Din proces, în paralel cu acestea, rezultă şi acid clorhidric, care se separă şi este trimis la o instalaţie de oxidare, pentru regenerarea clorului, care este folosit la prepararea monoclorparafinei.

Monoclorparafina rezultată din instalaţia de clorurare a parafinei este introdusă într-o instalaţie de alchilare, în care se introduc simultan benzen şi clorură de aluminiu, drept catalizator. Din proces se degajă acid clorhidric, care este prelucrat la fel cu cel rezultat din procesul de clorurare a parafinei, şi o masă de reacţie lichidă, care conţine catalizator, alchilibenzeni, parafină nereacţionată, precum şi benzen nereacţionat.

După separarea catalizatorului, acesta este reciclat, după ce i s-a adăugat cantitatea suplimentară de clorură de aluminiu sau de pulbere de aluminiu, care compensează pierderile de catalizator în proces.

Masa brută rezultată de la alchilare este supusă unei neutralizări şi, apoi, unei distilări fracţionate, pentru recuperarea şi reciclarea benzenului şi a *n*-parafinei nereacţionate şi separarea fracţiunii de alchilibenzen liniari.

Consumul specific de materii prime şi utilităţi pe tona de alchilbenzeni liniari este următorul:

— *n*-parafine, kg	763
— benzen, kg	359
— clor, kg	368
— aluminiu pulbere, kg	1
— hidroxid de sodiu solid, kg	5
— soluţie de sodă caustică, 50%, kg	366
— aburi, t	0,57
— apă de răcire, m^3	105
— energie electrică, kWh	159
— combustibil, kcal	$1{,}58\ 10^6$
— manoperă	3 operatori / schimb

Ca subproduse pe tona de produs finit rezultă următoarele:

— alchilaţi superiori, kg	81
— acid clorhidric gaz, kg	365

Procedeul descris este industrializat în patru instalaţii cu o capacitate totală de producţie de 100 000 t/an, amplasate astfel: două în S.U.A., una în R.F. Germania şi una în Japonia.

32. *DIMETILFORMAMIDA*

Procedeul Leonard

Acest procedeu constă din obţinerea dimetilformamidei din dimetilamină şi oxid de carbon, în prezenţă de catalizator.

Procesul se desfăşoară în mediu de solvent, la presiuni ridicate şi la temperaturi moderate, într-un reactor construit special în acest scop. Procedeul permite folosirea, ca sursă de oxid de carbon, a unor gaze cu un conţinut redus de oxid de carbon, pînă la minimum 25%. Produsele rezultate din reactor sînt supuse unei distilări fracţionate, pentru recuperarea solventului, a catalizatorului şi a dimetilaminei nereacţionate, ce sînt recirculate în reactor, şi se efectuează separarea dimetilformamidei brute. Aceasta din urmă este supusă unui proces de purificare, pentru obţinerea unui solvent de puritate mare, ce poate fi folosit şi în industria fibrelor sintetice.

Randamentul în dimetilformamidă, faţă de dimetilamina folosită, este de 95%.

Consumurile specifice de utilităţi pe tona de dimetilformamidă pură sînt următoarele:

— abur, t	0,85
— apă de răcire, m^2	125
— energie electrică, kWh	24,2

Procedeul este aplicat industrial în peste 10 instalaţii amplasate în Japonia, Anglia, Mexic, R. P. China şi Coreea de Sud.

33. *DIMETILTEREFTALATUL*

a. Procedeul Dynamit Nobel

Acest procedeu permite obţinerea dimetiltereftalatului, la o calitate corespunzătoare utilizării acestui produs la fabricarea fibrelor poliesterice, din para-xilen şi metanol.

În acest procedeu, un amestec de *p*-xilen şi *p*-metil toluat este oxidat cu ajutorul aerului în prezenţa unor metale grele, utilizate drept catalizatori, la acid *p*-toluic şi monometiltereftalat. Procesul de oxidare este continuu şi se desfăşoară la temperaturi între 140 şi 170°C şi presiuni între 4 şi 8 at. În procesul de oxidare nu sînt folosiţi solvenţi.

Produsele de oxidare sînt supuse unei esterificări cu metanol, la temperaturi de 250—280°C, şi presiuni de 20—25 at, rezultînd, din acidul *p*-toluic, *p*-metiltoluat, iar din monometil tereftalat, dimetiltereftalat. Excesul de metanol ce rezultă după esterificare este reciclat, iar esterii bruţi rezultaţi sînt supuşi unei fracţionări. Pe la partea superioară a coloanei de fracţionare, se separă *p*-metiltoluatul, ce se reintroduce în instalaţia de oxidare, în amestec cu *p*-xilenul proaspăt, iar pe la baza coloanei se separă dimetiltereftalatul brut, care este introdus într-o a doua coloană de rectificare.

Dimetiltereftalatul astfel separat este purificat, în continuare, prin cristalizare din metanol, produsul cristalizat fiind supus unei distilări finale, pentru atingerea punctului de topire de 141°C, condiţie impusă de utilizarea lui la fabricarea fibrelor poliesterice. Dimetiltereftalatul astfel obţinut, în stare topită, poate fi trimis direct la instalaţia de policondensare, dacă aceasta este amplasată în imediata lui apropiere, sau transportat în stare topită în cisterne.

Consumul specific de *p*-xilen pe tona de dimetiltereftalat este de 620 kg, iar cel de metanol, în ipoteza că acesta se recuperează integral de la instalaţia de policondensare, de 6,5 kg/t. Acest procedeu este industrializat în numeroase instalaţii, a căror capacitate totală de producţie depăşeşte, pe plan mondial, două milioane de tone.

O instalaţie de dimetiltereftalat, cu o capacitate de producţie de 150 000 t/an, în condiţiile R. F. Germania, din anul 1981, costă circa 145 106 mărci, din care utilajele (inclusiv compresorul de aer, instalaţia de absorbţie a gazelor reziduale cu ajutorul cărbunelui activ, sistemul de încălzire cu ulei şi instalaţia de regenerare a catalizatorului), 115.10^6 mărci, montajul 11.10^6 mărci, iar construcţiile 19.10^6 mărci. Procedeul continuă să fie extins în alte instalaţii, în curs de proiectare.

b. Procedeul Mitsui Petrochemical

Acest procedeu constă din obţinerea dimetiltereftalatului, corespunzător utilizării lui în industria fibrelor poliesterice, din oxidarea *p*-xilenului, cu ajutorul aerului, în prezenţă de catalizatori, la acid tereftalic brut, urmată de esterificarea acidului tereftalic, cu metanol, la dimetiltereftalat. Prima fază a procedeului, şi anume cea de oxidare a *p*-xilenului cu aer, decurge în fază lichidă, în prezenţă de catalizatori. Randamentele de oxidare sînt mari, datorită condiţiilor blînde în care decurge procesul. Produsele rezultate din reactor sînt supuse unei distilări, pentru recuperarea solventului şi a catalizatorului folosit, care sînt recirculate. Acidul tereftalic brut rezultat este uscat şi apoi introdus, în amestec cu metanolul, în instalaţia de esterificare, în care procesul decurge în trei trepte. Dimetiltereftalatul brut este purificat printr-o tehnologie originală, care constă dintr-o oxidare şi o purificare.

Randamentul în dimetiltereftalat, faţă de *p*-xilen, este de 96,4%.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de dimetiltereftalat destinat fabricării fibrelor poliesterice sînt următoarele:

— paraxilen, kg	566
— acid acetic, kg	40
— metanol, kg	360
— energie electrică, kWh,	380
— combustibil, kcal	$1{,}17 \cdot 10^6$
— abur debitat, t	1,08

Procedeul descris este aplicat într-o instalație industrială cu o capacitate de 120 000 t/an, amplasată în Japonia.

34. *ETANOLAMINE*

Procedeul Scientific Design

Acest procedeu permite obținerea de mono, di și trietanolamine din oxid de etilenă și amoniac, în proporțiile dorite. El constă din introducerea în reactor de etilenoxid, o soluție apoasă de amoniac, precum și de mono și dietanol amine, reciclate, în condiții în care se dorește obținerea unor cantități cît mai mici din aceste două produse și, respectiv, a unei cantități cît mai mari de trietanolamină.

Trebuie subliniat faptul că, în proces, întreaga cantitate de etilenoxid introdusă intră în reacție cu amoniacul, cu formare de etanolamine. Produsele rezultate din reactor sînt trecute printr-o coloană de stripare, din care se evacuează amoniacul folosit în exces în reacție, Acesta este recuperat într-o coloană de absorbție și apoi este reintrodus în reactor, în amestec cu soluția de amoniac proaspătă.

Aminele rămase sînt supuse unui proces de uscare și apoi de distilare fracționată, sub vid, pentru separarea lor.

Randamentul în cele trei amine, raportat atît la oxidul de etilenă, cît și la amoniacul folosit, este practic stoichiometric.

Procedeul este aplicat industrial în patru instalații, din care ultima, cu o capacitate de producție de 15 000 t/an, a fost pusă în funcțiune în anul 1979, în Brazilia.

35. *PRODUSE ETOXILATE*

Procedeul Nippon Shokubai

Acest procedeu permite obținerea de alcooli secundari superiori și de produse etoxilate ai acestora din *n*-parafine și etilenoxid.

Oxidarea *n*-parafinelor la alcoolii secundari corespunzători decurge în fază lichidă, în prezența de catalizatori, folosind ca agent de oxidare aerul. Ca materie primă se pot folosi, în funcție de necesitate, fracțiuni de *n*-parafine de $C_{12}-_{14}$, $C_{10}-_{12}$ sau $C_{14}-_{16}$. Procesul de oxidare decurge la o temperatură de 150—190°C și la presiuni apropiate de cea atmosferică. Drept catalizator este folosit acidul boric, iar drept cocatalizator, un produs pe bază de amoniac. Condițiile de lucru sînt astfel stabilite încît să fie evitate fenomenele de aglomerare în timpul oxidării.

Gradul de conversie a *n*-parafinei la alcooli secundari nu trebuie să depășească 20%, pentru ca aceștia să fie obținuți cu randamentele ridicate. În aceste condiții, cantitatea relativ mare de *n*-parafină nereacționată în reactorul de oxidare este recuperată din masa de reacție printr-o distilare în vid și prin tratare cu hidrogen. Alcoolii secundari formați prin oxidarea *n*-parafinelor rezultă din reactor sub formă de esteri ai acidului boric. Din esteri, acidul boric este recuperat prin hidroliză, iar alcoolii secundari bruți sînt purificați prin tratare cu hidroxid de sodiu și distilare.

Procesul de etoxilare a alcoolilor secundari cu ajutorul etilenoxidului decurge în prezența unui catalizator acid pînă la formarea a trei grupe etoxi la o moleculă de alcool. Produsul astfel etoxilat este separat din masa de reacție cu ajutorul unei coloane de stripare care permite recuperarea alcoolilor nereacționați. Pentru obținerea unor produse etoxilate conținînd 5, 7, 9 sau 12 grupe etoxi, procesul de etoxilare trebuie continuat în prezența unui catalizator bazic. Întregul proces de etoxilare atît pentru prima etapă (trei grupe etoxi) cît și pentru cea de a doua (pînă la 12 grupe etoxi) este continuu.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de produs etoxilat (alcooli secundari $C_{12}-C_{14}$ cu 3 grupe etoxi) sînt următoarele:

— *n*-parafine kg	710
— oxid de etilenă kg	420
— chimicale yeni	10.000
— aburi t	3
— energie electrică kWh	400
— apă de răcire m^3	500
— apă de proces m^3	2,5

Procedeul descris este aplicat în Japonia într-o instalație cu o capacitate de producție de 30 000 t/an produse etoxilate, conținînd 3 grupe etoxi pe moleculă de alcool secundar.

36. *ETILBENZENUL*

Procedeul Monsanto

Acest procedeu permite obținerea etilbenzenului destinat fabricării stirenului prin alchilarea benzenului cu etilenă. Procedeul se pretează realizării unor instalații de capacități mari și permite utilizarea unei largi game de materii prime conținînd etilenă (15—100% moli puritate). El se caracterizează prin faptul că etilbenzenul se obține în fază omogenă, în prezența clorurii de aluminiu, drept catalizator. Polietilbenzenii formați ca produse secundare sînt recuperați și reciclați în reactor, pentru obținerea prin transalchilare a unei cantități suplimentare de etilbenzen. Căldura rezultată din reacție este recuperată sub formă de abur. Catalizatorul introdus în reactor este eliminat continuu și recirculat.

Produsele rezultate din reactor sînt separate apoi într-o fracțiune lichidă, conținînd etilbenzen, polietilbenzen și benzen nereacționat și o fracțiune de gaze reziduale, care este prelucrată pentru recuperarea benzenului antrenat și eliminarea acidului clorhidric.

Fracțiunea lichidă este spălată pentru eliminarea clorurii de aluminiu și a acidului clorhidric antrenat și apoi supusă fracționării în trei coloane, pentru separarea etilbenzenului de benzen și polietilbenzeni.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de etilbenzen sînt următoarele:

— etilenă kg	266
— benzen kg	741
— catalizator și chimicale %	100
— abur debitat kcal	120.10^3

Acest procedeu, care constituie obiectul brevetului S.U.A nr. 3848012, este aplicat sau în curs de aplicare în 10 instalații industriale, cu o capacitate totală de producție de 2,8 mil. t/an, din care, cea mai mare, dispunînd de o singură linie tehnologică, are o capacitate de producție de 770 000 t/an.

Autorii procedeului susțin că etilbenzenul obținut este de o mare puritate, iar condițiile de lucru stabilite nu duc la înfundarea sau coroziunea instalației.

(Continuare în Nr. 2—1983)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației; de vînzare la librăriile din țară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.
Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc nr. 137/158/1982.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304.

a reliable business partner:

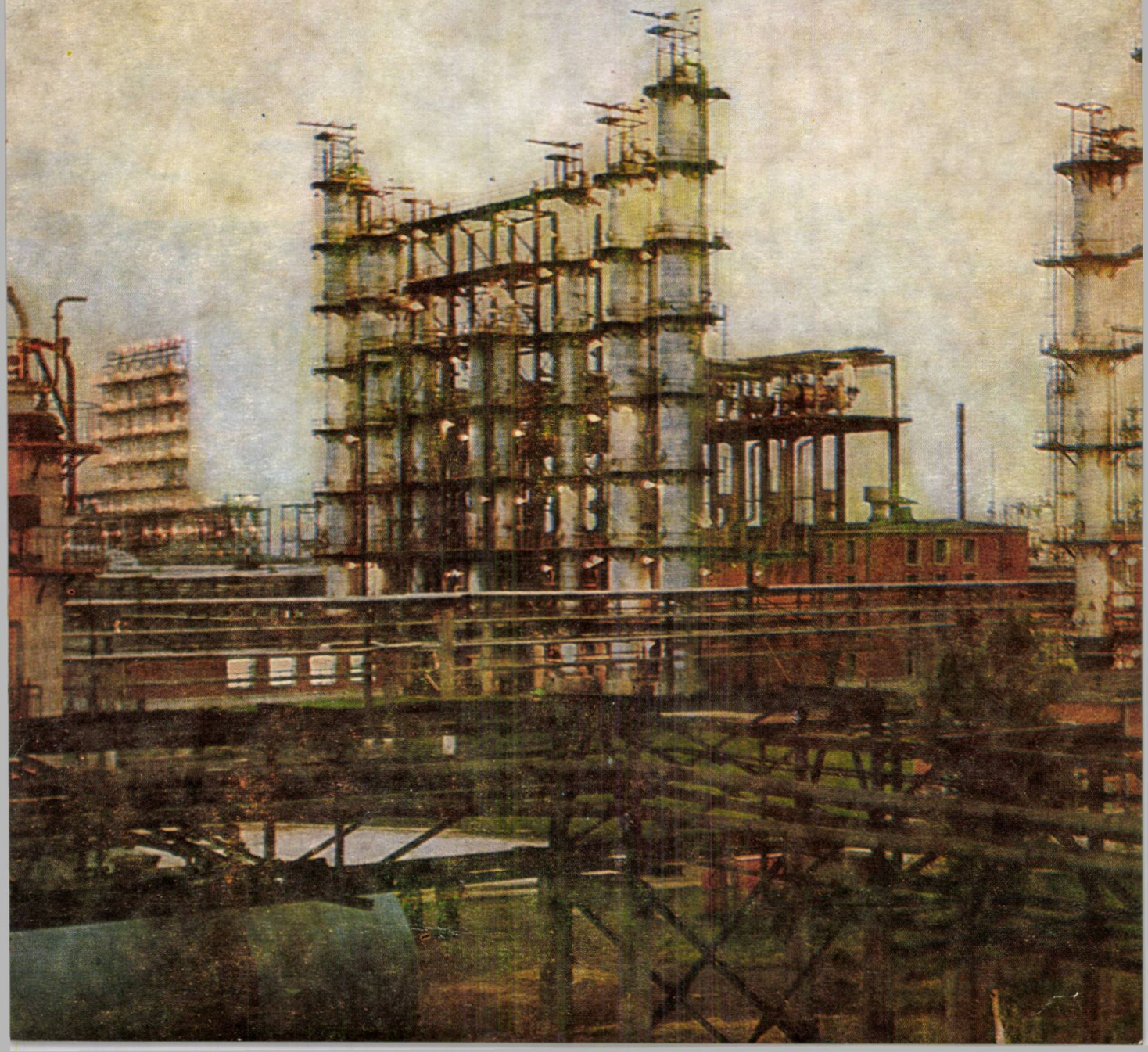
ROMANIAN CHEMISTRY

Ranks among the first countries in the world output of chemicals.

Exports chemicals to more than 110 countries.

The Romanian chemical industry is world—wide appreciated. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT
DANUBIANA
PETROLEXPORT–IMPORT



ROMANIAN

1983 APR

PLASTICS MATERIALS

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd P O B 1—74
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROSEVIL® and OLTVIL®-polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA®-polyethylene
ARGETER®-polystyrene

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

februarie 1983
vol. 34 pag. 97—192
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (2) 97—192 (1983)

2

ROMANIAN

PLASTICS MATERIALS

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. P O B 1—74
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROSEVIL® and OLTVIL®-polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA®-polyethylene
ARGETER®-polystyrene

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

februarie 1983
vol. 34 pag. 97—192
Chem. Abstr.
RCBUAU 34(2) 97—192 (1983)

2

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; GH. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. I. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

M. FLORESCU
Orientări și tendințe în domeniul energeticii chimice și biochimice 101

G. IVĂNUȘ, G. POP și G. DAMIAN
Influența naturii diluantului în cinetica pirolizei *n*-heptanului. I 108

M. RĂILEANU
Noi sinteze ale fenotiazin-5-oxidului și fenotiazonei-3 113

A. LUPU, L. A. ION și I. FLOREA
Amine alifatice 116

O. COZAR, I. ARDELEAN și G. ILONCA
Studii RPE și de susceptibilitate magnetică privind unele sticle din sistemul $x(CuO \cdot V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$ 121

T. D. IONESCU, I. D. POPESCU, A. ZAHARIA, G. SURPĂȚEANU și M. CONSTANTINESCU
Studiu teoretic și experimental privind reacția dintre clorura de fosfonitril trimeră și amoniac 126

M. BELCU, E. ZORLINȚAN și E. PINCOVSCHI
Optimizarea reactoarelor adiabatice pentru procese catalitice eterogene. II. Analiza instalațiilor aflate în funcțiune 131

I. GRIGORIU, C. CALISTRU și I. BALASANIAN
Studiul procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier în strat fluidizat. II 135

A. CARACULACU, V. POPESCU, S. IDRICEANU și I. BEȘTIUC
Metodă spectrofotometrică în UV pentru determinarea cantitativă a 4,4'-diaminodibenzilului și a 4,4'-diaminostilbenului din amestecuri 138

V. IOSOF și V. NEACȘU
Determinarea principalilor constituenți ai silicaților de mangan prin metoda spectrometriei de absorbție atomică 141

E. MORARU, T. HODIȘAN și C. SÂRBU
Utilizarea kieselgurului indigen ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire. Separarea zaharurilor 144

V. BRÎNZOI și S. STERNBERG
Coroziunea Fe Armco în soluție de CH_3OH + HCl în prezența și absența unor inhibitori organici 148

N. D. TOTIR
Depoluarea electrochimică a apelor reziduale 153

M. LUNGU și R. Z. TUDOSE
Măsurarea consumului de energie al agitatoarelor mecanice 158

I. VOICU
Metodă de calcul al solicitărilor din închizătorul cu inel biconic 162

SCURTE COMUNICĂRI

G. CIUHANDU, C. NENIU, L. GEORGESCU și P. DIOȘI
Metodă îmbunătățită de obținere a acidului fosfonoacetic 167

L. PANDELE
Proprietățile termice ale catalizatorului pentru sinteza amoniacului 168

A. TEODORU și I. NICOLAE
Celulă de electroliză cu diafragmă pentru producerea clorului, cu performanțe superioare 169

ACTUALITATEA ȘTIINȚIFICĂ

L. ONICIU și L. MUREȘAN
Polarografie neconvențională. II 170

● Brevete 140, 143 ● Cronică 100 ● Noutăți pe meridiane 174 ● Documentare 182 ● Recenzii 115, 125, 137, 152, 173

COPERTA: Combinatul chimic-Făgăraș. Vedere parțială

CONTENTS

M. FLORESCU

Orientations and Trends in the Field of Chemical and Biochemical Energetics 101

G. IVĂNUŞ, G. POP, G. DAMIAN

Influence of the Diluent Nature on the Kinetics of *n*-heptane Pyrolysis. I 108

M. RĂILEANU

New Synthesis of the Phenothiazine-5-oxide and Phenothiazone-3 113

A. LUPU, L. A. ION, I. FLOREA

Aliphatic Amines 116

O. COZAR, I. ARDELEAN, G. ILONCA

EPR and Magnetic Susceptibility Studies of Some Glasses in the System $x(CuO \cdot V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$ 121

T. D. IONESCU, I. D. POPESCU, A. ZAHARIA, G. SURPĂŢEANU, M. CONSTANTINESCU

Theoretical and Experimental Study of the Reaction of Trimer Phosphonitrile Chloride with Ammonium 126

M. BELCU, E. ZORLINŢAN, E. PINCOVSCHI

Optimization of Adiabatic Reactors for Heterogeneous Catalytic Processes. II. Analysis of Operating Plants 131

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN

Study of the Process of Pyrite Oxidation with Iron Oxides in Fluidized Bed. II 135

A. CARACULACU, V. POPESCU, S. IDRICEANU, I. BEŞTIUC

UV Spectrophotometry Used for the Quantitative Determination of 4,4′-diaminodibenzyl and of 4,4'-diaminostylbenium in Mixtures 138

V. IOSOF, V. NEACŞU

Determination of Major Constituents in Manganese Silicates by Atomic Absorbtion Spectrometry 141

E. MORARU, T. HODIŞAN, C. SÂRBU

Use of Indigenous Kieselgur as Stationary Phase in Thin Layer Chromatography. Separation of Sugars 144

V. BRÎNZOI, S. STERNBERG

Corrosion of Fe Armco in $CH_3OH + HCl$ Solutions in the Presence and in the Absence of Some Organic Inhibitors 148

N. D. TOTIR

Electrochemical Depollution of Waste Waters 153

M. LUNGU, R. Z. TUDOSE

Power Consumption of Mechanical Stirrers 158

I. VOICU

Calculation Method for the Stresses in Biconical Ring Locking Devices 162

BRIEF REPORTS

G. CIUHANDRU, C. NENIU, L. GEORGESCU, P. DIOŞI

Improved Method for the Phosphonoacetic Acid Manufacturing 167

L. PANDELE

Thermal Characteristics of the Catalyst for Ammonium Synthesis 168

A. TEODORU, I. NICOLAE

High Performance Electrolysis Cell with Diaphragm for Chlorine Manufacturing 169

SCIENTIFIC PROGRESS REPORTS

L. ONICIU, L. MUREŞAN

Non-conventional Polarography. II 170

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Chemical Works Făgăraş. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Направления развития в области химической и биохимической энергетики 101

Г. ИВЭНУШ, Т. ПОП, Г. ДАМЬЯН

Влияние природы разбавителя на кинетику пиролиза н-гептана. I 108

М. РЭИЛЯНУ

Новые синтезы фенотиазин-5-оксида и фенотиазона-3 113

А. ЛУПУ, Л. А. ИОН, И. ФЛОРЯ

Алифатические амины 116

О. КОЗАР, И. АРДЕЛЯН, Г. ИЛОНКА

Изучение ЭПР и магнитной восприимчивости некоторых стекол системы $x(CuO \cdot V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$ 121

Т. Д. ИОНЕСКУ, И. Д. ПОПЕСКУ, А. ЗАХАРИЯ, Г. СУРПЭЦЯНУ, М. КОНСТАНТИНЕСКУ

Теоретическое и экспериментальное изучение реакции между тримером хлористого фосфонитрила и аммиаком 126

М. БЕЛЬКУ, Е. ЗОРЛИНЦАН, Е. ПИНКОВСКИ

Оптимизация адиабатных реакторв для гетерогенных каталитических процессов. II. Анализ действующих установок 131

И. ГРИГОРИУ, К. КАЛИСТРУ, И. БАЛАСАНЬЯН, А. КРЕЧАК

Изучение процесса окисления пиритов окислами железа в кипящем слое. II 135

А. КАРАКУЛАКУ, В. ПОПЕСКУ, С, ИДРИЧАНУ, И. БЕШТЮК

УФ-спектрофотометрический метод для количественного определения 4,4'диаминодибензила и 4,4'диаминостильбена в смесях 138

В. ИОСОФ, В. НЕАКШУ

Определение главных составляющих силикатов марганца методом атомной адсорбционной спектрометрии 141

Е. МОРАРУ, Т. ХОДИШАН, К. СЫРБУ

Применение кизельгура собственного происхождения в качестве стационарной фазы в тонкослойной хроматографии. Разделение сахаров 144

В. БРЫНЗОЙ, С. ШТЕРНБЕРГ

Коррозия Fe Armco в растворах $CH_3OH + HCl$ в присутствии и отсутствии органических ингибиторов 148

Н. Д. ТОТИР

Электрохимическая очистка сточных вод 153

Н. ЛУНГУ, Р. З. ТУДОСЕ

Измерение энергорасхода механических мешалок 158

И. ВОЙКУ

Метод расчета усилий в закрывателе с двухконическим кольцом 162

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. ЧУХАНДУ, К. НЕНИУ, Л. ДЖОРДЖЕСКУ, П. ДИОШИ

Пути подхода к фосфоноуксусной кислоте 167

Л. ПАНДЕЛЕ

Термические свойства катализатора синтеза аммиака 168

А. ТЕОДОРУ, И. НИКОЛАЕ

Ячейка электролиза с диафрагмой для производства хлора с повышенной эффективностью 169

НАУЧНАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

Л. ОНИЧУ, Л. МУРЕШАН

Неконвенциональная полярография. II 170

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139 C.P. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Химический комбинат Фэгэраш. Частичный вид

INHALT

M. FLORESCU
Richtungen und Tendenzen auf dem Gebiet der chemischen und biochemischen Energetik 101

G. IVĂNUŞ, G. POP, G. DAMIAN
Einfluss der Art des Lösungsmittels auf die Pyrolysekinetik des n – Heptans. I 108

M. RĂILEANU
Neue Synthesen des Phenothyasin-5-oxyds und des Phenothyasins-3 113

A. LUPU, L. A. ION, I. FLOREA
Aliphatische Amine 116

O. COZAR, I. ARDELEAN, G. ILONCA
RPE- und magnetische Empfindlichkeitsstudien einiger Glasarten durch das $x(CuO \cdot V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$-System 121

T.D. IONESCU, I. D. POPESCU, A. ZAHARIA, G. SUPRĂŢEANU, M. CONSTANTINESCU
Theoretisches und Experimentalstudium über die Reaktion zwischen trimärem Phosphonitrylchlorid und Ammoniak 126

M. BELCU, E. ZORLINŢAN, E. PINCOVSCHI
Optimierung der adiabatischen Reaktoren für heterogene kathaytische Prozesse. II. Untersuchung der im Betrieb befindlichen Anlagen 131

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN
Untersuchung des Oxydationsprozesses der Pyrite mit Eisenoxyd in Wirbelschicht II 135

A. CARACULACU, V. POPESCU, S. IDRICEANU, I. BEŞTIUC
Spektrophotometrische UV – Methode zur quantitativen Bestimmung des sich in Mischungen befindenden 4,4'-Diaminodibensils und 4,4'-Diaminostilbens 138

V. IOSOF, V. NEACŞU
Bestimmung der Hauptkonstituenten aus Mangansilikaten durch die spektrometrische Methode der atomischen Absorption 141

E. MORARU, T. HODIŞAN, C. SÂRBU
Verwendung des herkömmlichen Kieselgurs als Stationärphase in der Dünnschichtchromatographie. Trennung der Zuckerstoffe 144

V. BRINZOI, S. STERNBERG
Fe Armco – Korrosion in den $CH_3OH + HCl$ – Lösungen in der An- und Abwesenheit organischer Hemmstoffe 148

N.D. TOTIR
Elektrochemische Reinigung der Abwäser 153

M. LUNGU, R. Z. TUDOSE
Abmessung des Energiebedarfs der mechanischen Rührer 158

I. VOICU
Rechenverfahren der Beanspruchungen in einem bikonischen Ringverschluss 162

KURZBERICHTE

G. CIUHANDU, C. NENIU, L. GEORGESCU, P. DIOŞI
Herstellungsmöglichkeiten der Phosphonessigsäure 167

L. PANDELE
Thermische Eigenschaften des Kathalysators für die Ammoniaksynthese 168

A. TEODORU, I. NICOLAE
Hochleistungsfähige Diaphragma – Elektrolysezelle für die Chlorherstellung 169

WISSENSCHAFTLICHE AKTUALITÄT

L. ONICIU, L. MUREŞAN
Nichtkonventionele Polarographie. II 170

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 2—202, România

TITELBILD: Chemische Werke. Făgăraş. Teilansicht

SOMMAIRE

M. FLORESCU
Orientations et tendances au domaine de l'énergétique chimique et biochimique 101

G. IVĂNUŞ, G. POP, G. DAMIAN
Influence de la nature du diluant dans la cinétique de la pyrolyse du n-heptane. I 108

M. RĂILEANU
Nouvelles synthèses du phénothiazine-5-oxyde et de la phénothiazone-3 113

A. LUPU, L. A. ION, I. FLOREA
Amines aliphatiques 116

O. COZAR, I. ARDELEAN, G. ILONCA
Etudes RPE et de susceptibilité magnétique concernant quelques verres du système $x(CuO \cdot V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$ 121

T. D. IONESCU, I. D. POPESCU, A ZAHARIA, G. SURPĂŢEANU, M. CONSTANTINESCU
Etude théorique et expérimentale concernant la réaction entre chlorure trimere de phosphonitryle et ammoniaque 126

M. BELCU, E. ZORLINŢAN, E. PINCOVSCHI
Optimisation des réacteurs adiabatiques pour processus catalytiques hétérogènes. II. Analyse des installations qui se trouvent en fonction 131

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN
Examen du processus d'oxydation des pyrites à oxydes de fer en couche fluidisée. II 135

A. CARACULACU, V. POPESCU, S. IDRICEANU, I. BEŞTIUC
Méthode spectrophotométrique en UV pour la détermination quantitative du 4,4'-diaminodibenzyle et du 4,4'-diaminostilbène des mélanges 138

V. IOSOF, V. NEACŞU
Détermination des constituants majeurs des silicates de manganèse par la méthode de la spectrophotométrie atomique 141

E. MORARU, T. HODIŞAN, C. SÂRBU
Utilisation du kieselgurh indigène comme phase stationnaire dans la chromatographie à couche mince. Séparation des sucres 144

V. BRÎNZOI, S. STERNBERG
Corrosion de Fe Armco en solution de $CH_3OH + HCl$ en présence et en absence de quelques inhibiteurs organiques 148

N. D. TOTIR
Dépoluation électrochimique des eaux résiduaires 153

M. LUNGU, R. Z. TUDOSE
Mesurage de la consommation d'énergie des agitateurs mécaniques 158

I. VOICU
Méthode de calcul des solicitations de la fermeture à anneau biconique 162

BRÈVES COMMUNICATIONS

G. CIUHANDU, C. NENIU, L. GORGESCU, P. DIOŞI
Méthode enrichie pour obtenir l'acide phosphonoacétique 167

L. PANDELE
Propriétés thermiques du catalyseur pour la synthèse de l'ammoniaque 168

A. TEODORU, I. NICOLAE
Cellule d'électrolyse à diaphragme pour la production du chlore, à performances supérieures 169

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

L. ONICIU, L. MUREŞAN
Polarographie non-conventionnelle. II 170

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

LA COUVERTURE: Le combinat chimique Făgăraş. Vue partielle

cronică

În perioada 7—9 octombrie 1982 la Rîmnicu-Vîlcea s-au desfăşurat lucrările celei de a VIII-a Sesiuni de comunicări ştiinţifice a Centrului de cercetări Rm.-Vîlcea. Această tradiţională manifestare a reunit specialişti din institute de cercetare şi proiectare, institute de învăţămînt superior şi din unităţi de producţie din toată ţara.

În cuvîntul de deschidere dr. ing. Ştefan Curcăneanu, directorul Centrului de cercetări Rîmnicu-Vîlcea arată că această manifestare ştiinţifică are loc cînd producţia se cere restructurată prin utilizarea în mare măsură a materiilor prime din ţară, prin reducerea importului de materii prime şi materiale de bază pentru producţie ca şi prin reducerea importurilor de investiţii. Pentru realizarea acestor sarcini deosebit de complexe cercetarea chimică are îndatorirea să, asigure tehnologiile necesare dezvoltării şi modernizării continue a industriei chimice româneşti, creşterea continuă a eficienţei producţiei. Pentru toate acestea este necesară colaborarea cît mai strînsă între unităţile de cercetare, unităţile de producţie şi învăţămînt.

În actuala ediţie a sesiunii de comunicări ştiinţifice au fost prezentate peste 80 de referate în cadrul conferinţelor plenare şi al lucrărilor pe secţiuni, care au abordat o gamă largă de probleme ale cercetării, proiectării şi producţiei chimice în ţara noastră.

În cadrul conferinţelor plenare o serie de lucrări au relevat aplicaţii interesante ale utilizării calculatoarelor în cercetare. Acestea s-au referit la dimensionarea corectă a coloanelor de distilare, elaborarea de programe pentru determinarea proprietăţii fizico-chimice ale substanţelor. Toate acestea constituie un ajutor preţios în activitatea de cercetare tehnologică. Programul realizat în cadrul Centrului de calcul CIPA Rm.-Vîlcea în colaborare cu Centrul de cercetări Rm. Vîlcea, pentru circa 10.000 substanţe, constituie o realizare deosebit de meritorie.

De asemenea, în cîteva referate au fost prezentate metode simple dar eficiente pentru obţinerea unor reactivi chimici în vederea reducerii importului.

În continuare, lucrările sesiunii s-au desfăşurat în trei secţiuni: polimeri, chimie şi tehnologie organică şi chimie generală.

În cadrul secţiei „Polimeri" într-o serie de lucrări au fost prezentate aspecte teoretice şi practice privind obţinerea şi utilizarea policlorurii de vinil şi a copolimerilor clorurii de vinil. Urmărind lucrările prezentate s-au putut vedea rezultatele bune obţinute în domeniul îmbunătăţirii tehnologiei de fabricare a policlorurii de vinil şi a copolimerilor clorurii de vinil, de către colectivul de cercetători din cadrul Centrului de cercetări Rm. Vîlcea.

Alte colective au prezentat lucrări valoroase în domeniul sintezei şi caracterizării polietilenei. Lucrări referitoare la polimerizarea în emulsie au dovedit un nivel ridicat al cunoştinţelor în acest domeniu.

Dintre lucrările prezentate în cadrul secţiei „Chimie şi tehnologie organică" numeroase s-au axat pe tematica actuală solicitată de minister pentru realizarea în ţară de noi tehnologii, îmbunătăţirea şi modernizarea celor existente la nivelul celor din ţările avansate cu consum redus de materii prime şi energie, cît şi realizarea de noi produse care elimină importul.

Lucrările au relevat caracterul practic al îmbinării cercetării cu proiectarea şi industria, tendinţa ca cercetările să fie introduse imediat în practica industrială. S-au remarcat şi preocupările pentru realizarea unor materiale recuperabile şi refolosibile în vederea asigurării unor tehnologii fără materii prime din import.

Numeroşi autori s-au preocupat de găsirea unor noi căi de sinteză şi de formulare a pesticidelor, precum şi de acţiunea biologică a acestora. Analiza acestor lucrări din domeniul pesticidelor a demonstrat preocuparea mai multor colective de a obţine substanţe cu acţiune pesticidă competitivă pe plan mondial.

De asemenea, s-au remarcat unele lucrări din domeniul cercetării fundamentale, referitoare la studiul unor reacţii de cataliză.

La secţia „Chimie generală" o serie de comunicări s-au ocupat de sinteza, utilizarea şi caracterizarea unor noi produse din categoria schimbătorilor de ioni şi a unor zeoliţi, utilizaţi pentru separarea *n*-parafinelor, condiţionarea detergenţilor sau aplicarea lor în cromatografia în strat subţire.

De asemenea, în unele lucrări sînt evidenţiate o serie de structuri şi mecanisme care apar în clasa zeoliţilor sintetici determinaţi prin spectroscopie.

S-a evidenţiat preocuparea pentru valorificarea superioară a unor produse sau energie reziduală din diferite tehnologii aplicate în prezent.

Tot în cadrul acestei secţii au fost prezentate şi unele aspecte privind îmbunătăţirea metodelor de analiză.

Discuţiile purtate pe marginea lucrărilor prezentate s-au referit la unele aspecte aplicative a celor prezentate în comunicări. Din tematica abordată a reieşit preocuparea specialiştilor pentru înlocuirea produselor din import cu produse obţinute în ţară, valorificarea superioară şi integrală a materiilor prime şi intermediare, elaborare de tehnologii care să necesite consumuri reduse de energie.

S-au remarcat comunicările privind utilizarea calculatoarelor în procesele de gîndire şi creaţie inginerească. Este necesară intensificarea colaborării cu specialişti din alte domenii — matematică, fizică, electronică, mecanică, biologie — prin integrarea acestora în colective mixte de cercetare. De asemenea, se simte nevoia aplicării mai rapide în practică a rezultatelor unor cercetări, a simplificării legăturii dintre cercetare şi producţie.

Analizînd lucrările prezentate şi discuţiile prilejuite cu ocazia acestei consfătuiri ştiinţifice între cercetătorii din diferite centre universitare, institute de cercetări şi producţie se poate considera că cea de a VIII-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de cercetări Rîmnicu-Vîlcea şi-a atins scopul.

A. SZAKÁCS

★

În ziua de 29 octombrie 1982 s-a desfăşurat la Ploieşti sesiunea de comunicări ştiinţifice „Metode moderne de analiză folosite în prelucrarea ţiţeiului, petrochimie şi domenii înrudite", care s-a axat în întregime pe controlul calităţii produselor şi ridicarea nivelului tehnic al produselor.

În acest context, activitatea specialiştilor din industrie, cercetare şi învăţămînt din Ploieşti, Bucureşti, Cluj-Napoca, Cîmpina şi Baia-Mare s-a orientat spre elaborarea unor metode noi de control al calităţii produselor, de analiză a produselor petroliere, petrochimice şi a celor înrudite, spre îmbunătăţirea metodelor existente în scopul de a satisface exigenţele mereu crescînde ale noilor procese tehnologice, metode bazate pe necesităţi stringente ale industriei şi cu aplicabilitate imediată.

Cele 21 lucrări înscrise în program au prezentat probleme actuale în controlul calităţii produselor cum ar fi determinarea de urme de impurităţi în diverse produse organice şi anorganice, controlul produselor finite şi al materiilor prime, precum şi interpretarea statistică a rezultatelor analitice. S-au prezentat lucrări privind recuperarea unor produse scumpe şi greu accesibile cum ar fi platina din diverse produse şi soluţii reziduale. Un alt domeniu abordat l-a constituit determinarea poluanţilor din mediul înconjurător. De asemenea lucrările sesiunii s-au preocupat de perfecţionarea aparaturii de investigare în cercetarea analitică, ca, de exemplu: titrimetre, aparat pentru determinarea apei după Karl Fischer, aparat pentru determinarea rezistenţei la oxidarea aditivilor ş.a.

Din lucrările susţinute s-au desprins următoarele necesităţi:

— Intensificarea construcţiei de aparatură de laborator românească în vederea diversificării tipurilor de aparate care se construiesc, precum şi îmbunătăţirea performanţelor aparaturii care a intrat de pe acum în producţia curentă.

— Îmbunătăţirea metodelor de analiză prin mărirea preciziei, scăderea limitei de detecţie, reducerea timpului de execuţie şi reducerea la minimum a aparaturii necesare pentru efectuarea lor.

G. KALMUŢCHI, M. BĂSCEANU

MIHAIL FLORESCU
ministru secretar de stat
la Consiliul Național pentru Știință
și Tehnologie

Orientări și tendințe în domeniul energeticii chimice și biochimice*

C, Z, 620.97 : 662.769.2

Lucrarea prezintă stadiul actual al energeticii chimice și biochimice și orientări și tendințe pentru viitor. Se fac referiri la situația producției de energie din Romania și la prognoza acesteia. Se prezintă situația actuală și viitorul valorificării rezervelor de cărbune, în special sub formă de hidrocarburi, aspecte ale energeticii electrochimice și ale dezvoltării surselor neconvenționale de energie și materii prime prin procese catalitice. O atenție deosebită se acordă hidrogenului, care are o importanță tot mai mare, și proceselor petrochimice și biotehnologice, de mare viitor.

Several aspects of the present state of the chemical and biochemical energetics, as well as the orientations and the trends for the future are presented. Reference is made to the situation of energy production in Romania and to its forecast. The paper underlines the present and the future state of the turning to good account of the coal reserves, especially in the form of hydrocarbons, the aspects of electrochemical energetics and the development of unconventional energy and raw materials sources by catalytic processes. A special attention is given to hydrogen, which has an ever greater importance and to the petrochemical and biotechnological processes of the future.

Работа представляет современный этап химической и биохимической энергетики и направления развития в будущем. Сделают ссылки на положение производства энергии Румынии и на ее прогноз. Представлено современное положение и будущее освоение углевых запасов, особенно в виде углеводородов, аспекты электрохимической энергетики и развития неусловных источников энергии и сырья каталитическими процессами. Особое внимание уделяется водороду, который имеет большое значение и нефтехимическим и биотехнологическим процессам, большой перспективы.

Dezvoltarea într-un ritm foarte rapid a economiei mondiale din ultimele decenii a confruntat societatea contemporană cu numeroase probleme, dintre care cea mai acută este criza de energie și de materii prime.

Criza energetică mondială, care caracterizează actuala etapă în aprovizionarea cu energie, a impus și pentru țara noastră necesitatea intensificării activității de punere în valoare a tuturor resurselor energetice ale țării, inclusiv utilizarea surselor de energie neconvențională.

În Raportul la cel de-al XII-lea Congres al Partidului Comunist Român din 19 noiembrie 1979, secretarul general al P.C.R., tovarășul Nicolae Ceaușescu arăta că în dezvoltarea bazei energetice a țării se va pune în viitor accentul pe utilizarea cărbunilor, valorificarea potențialului hidroenergetic, construcția centralelor nuclearo-electrice, folosirea noilor surse de energie. În raport s-a subliniat necesitatea accelerării ritmului de utilizare a surselor noi: „Va trebui să se treacă, de asemenea, mai rapid la utilizarea energiei soarelui, vîntului, biomasei, biogazului și a altor surse de energie. Se va restrînge folosirea țițeiului și gazelor în procesele de ardere, acordîndu-se prioritate valorificării lor superioare prin chimizare"[1].

Preocupările actuale, cît și cele de perspectivă din acest domeniu sînt pe larg expuse în „Programul-directivă de creștere și dezvoltare în domeniul energiei în perioada 1981—1990 și orientările principale pînă în anul 2000" [3] aprobat de Congresul al XII-lea al P.C.R. în 1979, și care pornește de la necesitatea ca în acest deceniu, al noulea, România să devină independentă din punctul de vedere al combustibilului și energiei.

Programul-directivă prevede următoarea structură a resurselor primare în producția de energie electrică (tabelul 1).

Tabelul 1

— în procente —

	1980	1985	1990
Producția de energie electrică			
din care:	100,0	100,0	100,0
— hidroelectrică	17,6	20	24
— nuclearo-electrică	—	—	17—18
— din cărbuni și șisturi combustibile	40,0	55	44
— din hidrocarburi	39,7	20	5—4
— pe bază de energie solară, alte surse noi de energie și resurse energetice recuperate	2,7	5	10

* Simpozionul național privind surse de energie neconvențională, Iași, 8—9 octombrie 1982

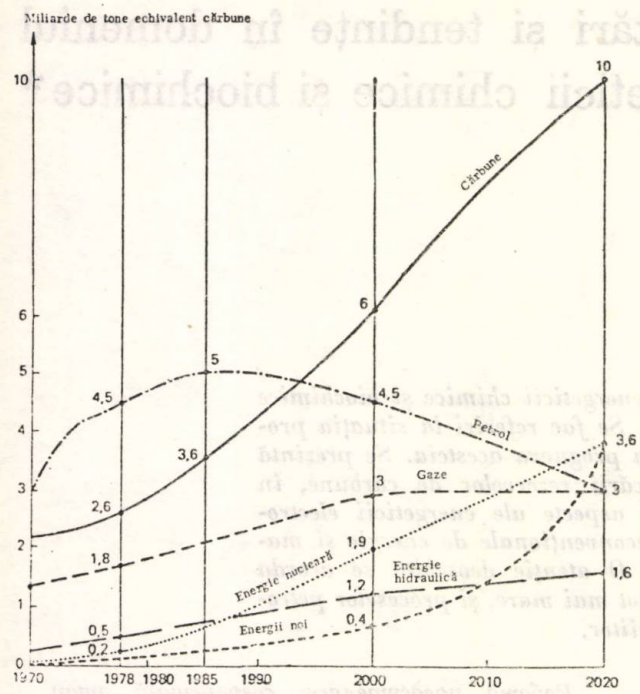


Fig. 1. Prognoză privind producția mondială de energie [6].

Din structura energiei primare rezultă că, în anul 1990, în R. S. România sursele noi vor reprezenta 10%. Programul francez pentru dezvoltarea energiilor noi și reînnoibile stabilește pentru 1990 tot 10%, față de bilanțul energetic total [4]. În Statele Unite, pe baza a numeroase studii executate se prognozează pentru anul 2000 un procent de 7,6—8,5% (la valoarea de 32 dolari barilul de țiței), maximum fezabil fiind de 12—14,7% [5]. Această structură se îmbunătățește dacă în energiile noi se iau în considerare pe lîngă energiile reînnoibile și energiile recuperabile.

Realizarea structurii stabilite se face printr-un program larg de cercetare științifică și tehnologică, prin elaborarea unor tehnologii eficiente pentru valorificarea cărbunilor inferiori și construcția centralelor nuclearo-electrice, a unui program de utilizare completă a potențialului hidroenergetic prin hidrocentrale de mare capacitate și microhidrocentrale, prin elaborarea tehnologiilor eficiente pentru producția de energie termică și electrică din sursele inepuizabile de energie solară, energia vîntului, apele geotermale, rocile fierbinți, energia valurilor și a gradientului de temperatură a apelor, a tehnologiilor și echipamentelor pentru recuperarea căldurii din gazele fierbinți de la cuptoare și coșuri, a apelor calde din termocentrale și instalații industriale, a resurselor reînnoibile, cum este biomasa agricolă, silvică, acvatică, precum și prin valorificarea deșeurilor din industrie și agricultură, a dejecțiilor din zootehnie, a apelor menajere și a deșeurilor urbane

Obiectivul strategic al deceniului, realizarea independenței energetice, se realizează într-un ritm mai accelerat.

În cuvîntul președintelui Nicolae Ceaușescu adresat participanților la lucrările celei de-a IX-a sesiuni a Consiliului economic româno-american din octombrie 1982, se arăta [2]: „Ne-am propus, la începutul acestui deceniu, să realizăm pînă în 1990 independența energetică. În 1983 vom asigura peste 90% din necesarul de surse energetice din țară, ceea ce face posibil ca, pînă la sfîrșitul anului 1985, să ne acoperim întregul necesar de energie din țară — am în vedere energia primară în general. În continuare, creșterea consumului va fi legată mai cu seamă de dezvoltarea noilor surse de energie și de energia nucleară. Din 1986 vom începe chiar o reducere a consumului de gaze și chiar de ceva petrol, odată cu trecerea la energia nucleară. Deci, cu toate condițiile grele din economia mondială — și, poate, tocmai ținînd seama de aceste condiții — am depus eforturi pentru realizarea acestui obiectiv privind asigurarea independenței energetice"[2].

S-a extins în acești ani utilizarea lignitilor și hidroenergiei. În a doua parte a deceniului vor începe să producă centralele nuclearo-electrice. Un aport important îl vor avea economia și recuperarea de energie, folosirea pe scară largă, îndeosebi pentru nevoile locale, a noilor surse neconvenționale de energie.

Această tendință este de altfel generală în lume. Roger Dumon prezintă, conform graficului din figura 1, creșterea rapidă a surselor noi de energie, începînd cu deceniul următor.

Printre noile surse de energie, perspective largi are și chimia, cu multiplele sale posibilități de a transforma materia pînă la captarea și eliberarea unor enorme cantități de energie, inclusiv utilizarea radiației solare spontane și a radiației stimulate în procesele de fotosinteză.

Industria chimică, prin specificul său, se situează printre ramurile mari consumatoare de energie dat fiind faptul că, de exemplu, majoritatea din produsele chimice au la bază materii prime care sînt în același timp și surse de energie primară (țițeiul și gazele naturale) și că procesele tehnologice chimice necesită, în majoritatea cazurilor, consumuri energetice mari sub diverse forme.

Din acest motiv, se poate aprecia că chimia reprezintă ramura cu importante resurse de economisire a energiei sub toate formele, chimică, mecanică, termică și electrică.

Măsurile deja aplicate în țara noastră, precum și cele preconizate pentru acest an și în perspectivă își propun să contribuie substanțial la reducerea consumului de energie electrică și termică, precum și a consumului resurselor de energie primară folosite ca materii prime, în condițiile creșterii continue a producției industriale.

Programul de activitate întocmit în scopul reducerii continue a necesarului de energie are în vedere, pe lîngă o gospodărire judicioasă a consumului tuturor formelor de energie, și o acțiune de modernizare a proceselor tehnologice, cu efecte majore în reducerea consumurilor de materii prime, materiale, combustibil și energie, ceea ce va conduce la obținerea de economii de circa 525 000 tcc/an și 80 000 MWh/an la nivelul anului 1985.

Concomitent cu măsurile menționate privind gospodărirea judicioasă a consumului de energie, modernizarea proceselor tehnologice existente și utilizarea rațională a resurselor energetice, în industria chimică se desfășoară o intensă activitate de cercetare științifică privind elaborarea unor noi tehnologii în vederea obținerii de produse energetice, chimice și proteice, din resurse de origine biologică și în general din resurse nepetroliere, precum și cercetări privind elaborarea de surse neconvenționale și modernizarea surselor convenționale, în scopul reducerii consumului de energie.

Industria chimică a fost de la începutul primei revoluții industriale și pînă acum un mare consumator de resurse energetice, dar în condițiile crizei de energie și materii prime naturale,— hidrocarburile în acest caz — va deveni în viitorul apropiat și un mare producător de resurse energetice, termice și electrice. În același timp, se va lărgi considerabil baza de materii prime pentru industria chimică, pe lîngă minereuri și hidrocarburi din țiței și gaze naturale, se trece la valorificarea țițeiurilor grele, a șisturilor bituminoase și nisipurilor asfaltice, la utilizarea cărbunilor, inclusiv lignitii și turba, a biomasei agricole, silvice, acvatice și subacvatice, la utilizarea directă a energiei solare și a radiației stimulate laser, la producția de hidrogen ieftin, nu numai pentru scopuri energetice, dar și pentru folosirea în producția chimică.

1. Valorificarea resurselor carbonifere

În scopul lărgirii bazei de materii prime, precum și a surselor de energie în general, pe plan mondial există intense preocupări pentru valorificarea cărbunilor inferiori, care pot contribui la echilibrarea balanței energetice mondiale, în special în următoarele sectoare: ca sursă de energie termică și electrică, la producerea carburanților pentru motoare și ca materie primă pentru industria chimică.

Ponderea cărbunilor în balanța energetică mondială, cuplată cu costul ridicat și în creștere al țițeiului și gazelor naturale, explică eforturile care se fac astăzi pentru o utilizare mai rațională a cărbunelui, în special în țările cu industrie dezvoltată și cu o economie deficitară de țiței și gaze naturale, dar cu rezerve importante de cărbune.

Dintre combustibilii fosili, cele mai mari rezerve și cu o răspîndire geografică mai largă o au cărbunii. După rezervele

cunoscute azi, țițeiul se va epuiza în circa 30 de ani, — după păreri mai recente aceste rezerve se vor epuiza în 50 pînă la 100 de ani — pe o durată de 50 de ani rezervele de gaze naturale sînt asigurate, iar în ceea ce privește cărbunii rezervele cunoscute acoperă o perioadă între 300 și 500 de ani. În aceste condiții, și din cauza creșterii explozive a prețului țițeiului și a perturbațiilor în aprovizionarea continuă, s-a trecut la utilizarea pe scară largă a resurselor carbonifere.

După izbucnirea crizei petrolului din 1973, în toată lumea s-au accelerat cercetările tehnologice pentru valorificarea utilizării cărbunilor pe cale chimică atît ca resursă energetică, termică și electrică, cît și ca surse de materii prime pentru industria chimică organică și, în primul rînd, pentru producția de metanol și amoniac.

Principalele metode s-au concentrat pe gazeificarea și lichefierea (hidrogenarea) cărbunilor. Cele mai importante metode de gazeificare sînt: gazeificarea în strat fix — în contracurent (procedeul Lurgi), gazeificarea sub presiune în strat fluidizat — în curent încrucișat (procedeul Winkler) gazeificarea prin antrenare — echicurent (procedeul Koppers-Totzek) [7]. Toate aceste procedee utilizează cărbunii inferiori, inclusiv ligniții cu o putere calorică foarte scăzută, cu un procent ridicat de cenușă (25—30%) și umiditate ridicată (pînă la 40%). Procedeul de gazeificarea cărbunilor în strat fluidizat Texaco utilizează antracitul măcinat [7].

Reacțiile de gazeificare (căldurile molare specifice reacțiilor sînt exprimate la 0°C și la presiune atmosferică normală).

Gazeificarea cu aer:

(1) $C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 97{,}0$ kcal
(2) $CO_2 + C \longrightarrow 2CO - 38{,}4$ kcal
(3) $2C + O_2 \longrightarrow 2CO + 58{,}8$ kcal
(4) $2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 135{,}4$ kcal

Gazeificarea cu apă:

(5) $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 - 28{,}3$ kcal

Conversia catalitică:

(6) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 10{,}11$ kcal
(5) + (6) = (7) $C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2 - 18{,}19$ kcal

Metanizarea catalitică:

(8) $CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O + 49{,}18$ kcal
(9) $2CO + 2H_2 \longrightarrow CH_4 + CO_2 + 59{,}29$ kcal
(10) $CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O + 39{,}44$ kcal

Hidrogazeificarea:

(11) $C + 2H_2 \longrightarrow CH_4 + 20{,}9$ kcal
(7) + (11) = (12) $2C + 2H_2O \longrightarrow CH_4 + CO_2 + 2{,}71$ kcal

Pentru obținerea de produse lichide din cărbuni se cunosc patru metode principale [9] și anume: 1) piroliza — distilarea destructivă — și hidropiroliza — piroliza în prezența hidrogenului; 2) gazeificarea urmată de sinteza Fischer — Tropsch; 3) hidrolichefierea — procedeele Ashland și Exxon, și 4) extracția cu solvent — procedeul Gulf.

Reacțiile procedeului Fischer-Tropsch [9]:

Reacția de bază a procedeului Fischer-Tropsch este exotermică:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow (-CH_2-) + H_2O + 39{,}4 \text{ kcal}$$

Radicalul instabil CH_2 oferă posibilitatea creării numeroaselor molecule chimice, mai ales prin polimerizare.

La reacția precedentă se asociază reacția de conversie a gazului în apă:

$$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2 + 9{,}5 \text{ kcal (la 227°C)}$$

iar însumarea acestor două reacții duce la:

$$2CO + H_2 \longrightarrow (-CH_2-) + CO_2 + 48{,}9 \text{ kcal (la 227°C).}$$

Un alt proces (reacția lui Kölbel-Engelhardt) se obține prin combinarea liniară a primelor două reacții:

$$3CO + H_2O \longrightarrow (-CH_2-) + 2CO_2 + 58{,}4 \text{ kcal (la 227°C)}$$

În sfîrșit, reacția dioxidului de carbon și a hidrogenului duce la:

$$CO_2 + 3H_2 \longrightarrow (-CH_2-) + 2H_2O + 29{,}9 \text{ kcal}$$

Mai general, reacțiile chimice care intervin sînt:

- pentru sinteza hidrocarburilor parafinice:

$$nCO + (2n + 1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$
$$2nCO + (n + 1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nCO_2$$
$$nCO_2 + (3n + 1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + 2nH_2O$$

- pentru sinteza olefinelor:

$$nCO + 2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$$
$$2nCO + nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + nCO_2$$
$$3nCO + nH_2O \longrightarrow C_nH_{2n} + 2nCO_2$$
$$nCO_2 + 3nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + 2nH_2O$$

De asemenea, sinteza poate duce la formarea alcoolilor:

$$nCO + 2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$$
$$(2n-1)CO + (n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)CO_2$$
$$3nCO + (n+1)H_2O \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + 2nCO_2$$

și a aldehidelor:

$$(n+1)CO + (2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}CHO + nH_2O$$
$$(2n+1)CO + (n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}CHO + nCO_2$$

Aceste reacții sînt în mod necesar catalizate. Catalizatorii cei mai utilizați sînt fierul și cobaltul; rodiul permite obținerea unor produse oxigenate; catalizatorii cu ruteniu dau hidrocarburi parafinice cu mase molare mai mari de 200 000 cînd sînt folosiți sub presiune mare.

Cercetările continuă mai ales în R. F. Germania, în vederea găsirii unor noi catalizatori, a căror selectivitate ameliorată să permită obținerea din carbon a unei game de produse adaptate la exigențele pieței; astfel se pot obține cu bune rezultate hidrocarburi nesaturate gazoase cu lanțuri scurte (etilenă, butilenă, propilenă) și alte olefine prin adaosuri de „kiselgur" (masă de silicat hidratată, foarte poroasă") cu catalizator de fier.

O nouă industrie, cea a combustibililor sintetici este în curs de realizare în instalații gigant.

În Statele Unite ale Americii și în Republica Federală Germania se experimentează toate aceste procedee. Melbourne G. Fryback, directorul Secției de combustibili sintetici la Sunoco Energy Development Company, consideră că sînt patru procedee de luat în seamă, și anume: gazeificarea cărbunelui, prelucrarea în retortă a șisturilor bituminoase lichefierea directă a cărbunelui și lichefierea indirectă a cărbunelui (gazeificare plus sinteză) [11].

În țara noastră sînt experimentate procedee de gazeificare după cum urmează: procedeul de gazeificare în strat fluidizat, cu oxigen sub presiune, la ICSITEEMR-București; gazeificarea în strat fix, sub presiune și oxigen, la filiala din Cluj-Napoca a ICSITEEMR; gazeificarea în strat fix, cu aer și/sau oxigen în gazogene cu grătar rotativ, la presiune normală, la ICSITEEMR-București; gazeificarea subterană a ligniților la Institutul de cercetări miniere-Craiova; gazeificarea șisturilor bituminoase și a ligniților în strat fix, grătar rotativ, cu zonele de reacție și de combustie separate, la Universitatea din Brașov.

Prin cercetările tehnologice efectuate pînă acum sîntem mai avansați la tehnologia de gazeificare a ligniților în strat fluidizat sub presiune (10 bari), utilizînd ca agent de gazeificare aburul și oxigenul, care se experimentează pe o instalație pilot și apoi pe o instalație model de 5 Gcal/h.

Pe baza datelor obținute, se estimează că în perioada 1986—1990 vor fi instalate pe această tehnologie capacități însumînd 300 Gcal/h, ceea ce reprezintă circa 2 mil. t c.c. lignit/an, respectiv 400 000 t c.c./an.

Gazul de sinteză obținut poate fi utilizat ca gaz reducător pentru furnale, în scopuri energetice sau, după purificare, ca înlocuitor al hidrocarburilor lichide și gazoase.

În prezent, o mare parte din gazul natural se utilizează în sectoarele energetice, materiale de construcții, metalurgice și uz casnic.

Avînd în vedere caracterul epuizabil și neregenerativ al surselor naturale de hidrocarburi, prin programul de producere a energiei în cincinalul 1981—1985 și dezvoltarea bazei energetice a țării pînă în 1990 se prevede utilizarea intensivă a cărbunelui în scopuri energetice, eliberîndu-se gazul metan și produsele petroliere pentru o valorificare superioară a acestora prin chimizare.

De asemenea, în următorii ani, cărbunele urmează să fie folosit și în scopuri tehnologice, ceea ce va asigura pentru un timp îndelungat combustibil lichid pentru motoare și materie primă pentru industria petrochimică și de sinteză.

În același timp, se vor întreprinde cercetări pentru stabilirea celor mai avantajoase tehnologii de gazeificare subterană, pentru valorificarea rezervelor de cărbune situate în condiții geologico-miniere foarte grele sau în straturi subțiri.

Prin numeroasele procedee tehnologice, unele realizate de acum în mari unități industriale, altele în avansate faze de experimentare, se pot obține combustibili sintetici pentru producția de energie electrică, carburanți și o gamă largă de produse chimice de bază, cum sînt: a) gazul de sinteză, materie primă pentru obținerea: amoniacului, metanolului, alcoolilor superiori, prin sinteze de hidroformilare, olefinelor prin deshidratarea alcoolilor inferiori, acizilor organici, prin carbonilarea alcoolilor, hidrocarburilor sintetice, prin sinteze Fischer-Tropsch, combustibililor sintetici, carburanților, lubrifianților; b) produse de hidrogenare și hidropiroliză, surse de materii prime pentru obținerea: petrolului sintetic, gazelor de sinteză, hidrocarburilor aromatice, combustibililor și carburanților; c) cele prin optimizarea procedeelor clasice existente și dezvoltarea tehnologiilor de prelucrare a coproduselor și energiilor secundare. În această categorie intră două procedee fundamentale, și anume: valorificarea prin chimizare a gazelor și gudroanelor, coproduse în procesele de semicocsificare și cocsificare a cărbunilor; optimizarea tehnologică și energetică a instalațiilor de fabricare a carbidului prin chimizarea gazelor coproduse și recuperarea energiilor secundare.

În urma cercetărilor efectuate în țările industrializate, se estimează că utilizarea cărbunilor va permite dezvoltarea tehnologică și energetică a civilizației contemporane, pînă la soluționarea problemelor tehnologice și economice privind utilizarea energiei solare, realizarea fuziunii nucleare dirijate, precum și a altor surse de energie neconvențională, a căror folosire este în prezent limitată, datorită lipsei unui potențial tehnologic corespunzător.

2. Energetica electrochimică

În domeniul energeticii electrochimice, cercetările se desfășoară pe patru direcții:

— perfecționarea surselor electrochimice convenționale, respectiv prin elaborarea de surse electrochimice neconvenționale cu performanțe ridicate;

— găsirea de noi căi pentru conversia directă a energiei solare în energie electrică și/sau chimică;

— dezvoltarea tehnologiilor electrochimice existente, în sensul optimizării lor, și găsirea de alternative nepoluante și cu un consum energetic redus pentru obținerea pe cale electrochimică a unor substanțe chimice cu rol major în funcționarea sistemului energetic al viitorului, cum ar fi obținerea hidrogenului prin electroliza apei la o tensiune cît mai apropiată de cea teoretică de 1,23 V, sau a unor produse reprezentînd precursori sau intermediari pentru elaborarea tehnologiilor optimizate ale viitorului;

— dezvoltarea cercetărilor de energetică electrochimică cu implicații în biologie.

În domeniul conversiei energiei chimice în energie electrică, o bună parte din eforturile ce se vor întreprinde vor avea drept scop realizarea automobilului electric. Studii în acest sens se efectuează în prezent pe foarte multe sisteme electrochimice considerate drept candidați potențiali pentru asigurarea unei tracțiuni electrice eficiente.

Pe baza unor date comparative privind costul transportului cu benzină și, respectiv, cu energie electrică, s-a ajuns în S.U.A. la concluzia că, în anul 2000, producția de vehicule electrice se va ridica la peste 18 mil. buc. (peste 33% din producția de autovehicule).

Toate calculele de economii de petrol sînt legate de realizarea unor acumulatoare electrice de mare performanță.

Dintre soluțiile în studiu pentru acumulatoare de mare performanță se detașează în multe privințe acumulatoarele zinc/clor (zinc/halogen), sodiu/sulf, ș.a.

Problema conversiei energiei solare prin sisteme electrochimice prezintă două aspecte: conversia în energie electrică folosind sisteme fotoelectrochimice [13] și, respectiv, conversia în energie chimică, cum ar fi fotoelectroliza apei sau obținerea unor baterii redox, în care energia este stocată în două sisteme redox diferite. În ceea ce privește primul aspect, energeticii electrochimice îi revine sarcina de a dezvolta cercetări privind sistemele fotogalvanice, respectiv sistemele fotoelectrochimice cu interfețe semiconductor-electrolit.

Referitor la conversia energiei solare în energie chimică, energeticii electrochimice îi revine rolul de a dezvolta în viitor cercetări pentru elaborarea unor convertizoare fotoelectrochimice care să folosească tot proprietățile joncțiunii semiconductor/electrolit.

Dezvoltarea cercetărilor de energetică electrochimică are drept scop principal elaborarea de procedee electrochimice în condiții economice și tehnice optime. Realizarea unui asemenea scop presupune dezvoltarea simultană atît a aspectelor privind cinetica procesului de electrod care se desfășoară în reactorul electrochimic, cît și a aspectelor legate de transferul de masă și de căldură.

3. Dezvoltarea surselor neconvenționale de energie și materii prime chimice prin cataliză

În domeniul proceselor catalitice, în dezvoltarea surselor neconvenționale de materii prime și surse energetice, cercetările au în vedere că principala bază de materii prime pentru industria chimică și pentru combustibili — hidrocarburile din țiței — este epuizabilă și că în următorii 15—20 ani se vor produce mutații esențiale în acest domeniu, și anume va crește ponderea cărbunilor în balanța energetică a țării, iar baza de materii prime pentru industria chimică va fi asigurată în măsură tot mai mare de gazele naturale (metan, CO_2) și gazul de sinteză, obținut prin gazeificarea reziduurilor organice, inclusiv petroliere, și a cărbunilor. Totodată, apa ca sursă nelimitată de hidrogen va deveni o materie primă de bază pentru chimie. Toate aceste procese tehnologice sînt catalitice.

În prezent sînt în curs de elaborare procedee tehnologice noi, cu consum redus de energie care să-și mențină actualitatea la schimbările succesive ale bazei de materii prime, prin trecerea de la petrol și gaze naturale la cărbuni și biomasă, din care se pot obține o serie de semifabricate de bază din industria chimică și de sinteză.

Tehnologiile care pleacă de la metanol sau gaze de sinteză utilizînd catalizatori moderni de tip zeolitic sau complecși metalici satisfac aceste deziderate prin faptul că acești intermediari se obțin economic din toate resursele amintite, iar transformarea lor catalitică se realizează cu selectivități ridicate și cu consumuri energetice reduse.

Deosebit de atractive sînt, din acest punct de vedere tehnologiile bazate pe metanol, mai ales că există posibilitatea obținerii simultane de produse chimice de bază și proteine și de benzine cu cifre octanice ridicate, nepoluante.

Obținerea olefinelor și aromatelor prin intermediul metanolului se realizează cu consumuri energetice deosebit de favorabile, întrucît în faza exotermă de conversie catalitică a metanolului este recuperată energia consumată în faza de sinteză a metanolului.

Eforturile de reașezare a industriei chimice pe surse neconvenționale de materii prime și de reducere a consumurilor de energie primară înglobată în procesele chimice se bazează, în majoritatea cazurilor, pe descoperirea de noi clase de catalizatori cu eficiență sporită și pe realizarea de procese tehnologice catalitice noi sau îmbunătățite.

Principalele direcții urmărite de cercetarea și dezvoltarea tehnologică în acest domeniu pot fi sistematizate după cum urmează:

1. Înlocuirea catalizatorilor clasici cu catalizatori complecși metal-fosfine pe bază de Rh și Ru în procesele de obținere a alcoolilor oxo și reacțiile de carbonilare care au loc astfel la temperaturi și presiuni scăzute, cu viteze mari de reacție și selectivități ridicate, conduce în ansamblu la reducerea consumurilor de energie.

2. Obținerea de catalizatori pentru reacții selective de hidrogenare a oxidului de carbon, care permit obținerea

directă de olefine, parafine, gaze combustibile, fracţiuni de benzine din gazul de sinteză.

3. Aplicarea pe scară largă a catalizatorilor zeolitici care permit obţinerea substanţelor energetice din materii prime neconvenţionale (de exemplu: olefine, benzine octanice şi hidrocarburi aromatice din diferite procese petrochimice, hidrogenul obţinut prin descompunerea termocatalitică sau fotocatalitică a apei.

4. Utilizarea catalizatorilor enzimatici, cu care, datorită activităţii şi specificităţii ridicate la temperatura şi presiunea mediului ambiant, se preconizează a realiza în viitor procese chimice cu înaltă eficienţă energetică şi care vor revoluţiona întreaga tehnologie chimică.

4. Un vector chimic şi energetic — hidrogenul

Procedeele utilizate în momentul de faţă pentru producţia de hidrogen răspund numai la necesităţile din industria chimică. Pentru faptul că aceste procedee sînt mari consumatoare de energie, iar preţul este ridicat, hidrogenul nu a devenit încă un vector de energie.

Dintre procedeele curente folosite în industria chimică, se desprind acelea care utilizează gaze naturale şi fracţiuni lichide petroliere prin procesul de reformare cu aburi şi oxidare parţială. Hidrogenul mai rezultă în cantităţi industriale şi din procesul de prelucrare a produselor petroliere, îndeosebi la piroliza gazelor şi a lichidelor petroliere şi în reformarea catalitică a benzinelor.

Al doilea procedeu, ca importanţă, este electroliza apei. Acest procedeu este utilizat în domenii de hidrogenare unde cantităţile necesare sînt de volum mic.

A treia sursă de hidrogen utilizat în industrie o constituie gazeificarea cărbunelui. Acest domeniu se găseşte în momentul de faţă în plină dezvoltare. Acest procedeu tehnologic industrial reprezintă o mare perspectivă pentru folosirea hidrogenului energetic, combustibililor şi carburanţilor, precum şi a gazului de sinteză pentru chimizare.

Deoarece sursele de materii prime, — combustibilii fosili — sînt epuizabile, iar consumul de energie este mare şi preţul hidrogenului este prea ridicat, cercetările ştiinţifice şi tehnologice din întreaga lume se îndreaptă către realizarea unor procese tehnologice care pleacă, în primul rînd, de la descompunerea apei în elementele sale componente, care reprezintă o sursă inepuizabilă şi regenerabilă. Sursele de energie pentru acest procedeu sînt, de asemenea, inepuizabile deoarece se încearcă utilizarea energiei solare şi nucleare (procedeul de fuziune).

În acelaşi timp se cercetează şi procedee termochimice pentru descompunerea apei folosind temperaturi înalte, realizate în procesele industriale, şi îndeosebi utilizarea căldurii nucleare a reactoarelor, respectiv temperaturile înalte ale fluidelor caloportante, ca, de exemplu, heliul, sau sodiul lichid [14].

Pentru producerea, stocarea şi utilizarea hidrogenului, au fost iniţiate programe speciale în numeroase ţări, inclusiv în ţara noastră, care vizează diferite procedee de obţinere a hidrogenului, dintre care menţionăm: procedeele catalitice, procedeele bio-foto-electrochimice, generarea hidrogenului cu ajutorul plasmei prin radioliză, în general, şi prin intermediul laserilor, în special, prin electroliza apei cu consumuri de energie apropiate de entalpia de reacţie [14].

În această situaţie, va deveni rentabilă stocarea, sub formă de hidrogen, a energiei la centralele nucleare de înaltă temperatură. Transformarea energiei în energie electrică „via hidrogen" este de pe acum mult mai rentabilă decît alte căi cunoscute, iar transportul energiei prin intermediul hidrogenului ca purtător de energie costă de 3—9 ori mai puţin decît transportul energiei electrice.

Sciences et techniques [15] a prezentat în numărul din ianuarie 1981 principalele procedee de fabricare a hidrogenului pe baza energiei electrice, nucleare sau solare, care se experimentează în Statele Unite ale Americii şi în R. F. Germania: gazeificarea electrochimică, vapogazeificarea după procedeul „Bergbau-Forschung GmbH", hidrogazeificarea după procedeul „Rheinische-Braunkohlemverke", gazeificarea în strat fluidizat la Los Calammos, gazeificarea în turn solar, cazan solar cu buclă de heliu, gazeificarea cu laser. Sînt şi alte procedee, ce se experimentează îndeosebi în U.R.S.S., R.D.G., Franţa, Marea Britanie, Italia, Polonia. Numărul mare de procedee în experimentare arată, pe de o parte, multiplele posibilităţi tehnologice de a produce hidrogen şi, pe de altă parte, marele interes care se manifestă faţă de producţia de hidrogen în toate ţările lumii, ca una din principalele alternative pentru a obţine combustibili şi carburanţi, materii prime pentru industria chimică, din resurse naturale inepuizabile şi nepoluante.

Toate programele de lucru referitoare la hidrogen necesită, însă, pe lîngă producerea, transportul şi utilizarea lui, rezolvarea problemei stocării. În prezent sînt în competiţie trei posibilităţi de stocare:

— sub formă de compuşi (hidruri);

— sub formă de hidrogen lichid;

— sub formă gazoasă, de exemplu în mari rezervoare subterane, create prin explozii nucleare dirijate.

Cercetările privind posibilităţile de stocare a hidrogenului sînt în curs, unele dintre ele înregistrînd progrese însemnate.

Cele arătate sînt numai cîteva dintre motivele pentru care hidrogenul apare ca „vector ideal de energie", iar regîndirea tuturor proceselor industriale bazate pe hidrogen nu mai este o utopie, fiind posibil şi foarte probabil ca nu peste mult timp noţiunile de hidrogenochimie sau hidrogenometalurgie să devină noţiuni uzuale.

5. Fotochimia

Una dintre direcţiile de dezvoltare în energetica chimică o constituie şi fotochimia, care este implicată în realizarea de substanţe energetic active (combustibili, carburanţi) şi de tehnologii cu consumuri energetice reduse, înlocuirea surselor actuale de energie, în unele procese chimice, precum şi utilizarea şi stocarea energiilor din mediul înconjurător.

Fotochimia prezintă un interes deosebit în domeniul sintezelor chimice.

În momentul de faţă, pe plan mondial există posibilitatea tehnologică de conducere a unei reacţii fotochimice, astfel încît să fie competitivă din punct de vedere economic cu procesele convenţionale chiar la scară industrială.

Pornind de la dezvoltarea surselor de radiaţie, s-a ajuns la utilizarea laserilor, care tind să producă o adevărată revoluţie în fotochimie. Metoda cu laseri se estimează a fi convenabilă la obţinerea unor produse chimice, ca: clorura de vinil, cloropren, propenă, tetrafluoretilenă.

Pentru descompunerea apei şi realizarea producţiei de H şi O se experimentează pentru posibilităţile reale de industrializare, procedeele de fotoliză, fotocatalitice şi fotoelectrochimice. Aceste procedee se utilizează de asemenea pentru realizarea unor importante sinteze organice în domeniul conversiei şi acumulării energiei solare.

Aplicarea sistemelor termosolare sînt destinate, pe de o parte, pentru conversii termochimice la temperaturi foarte ridicate, iar pe de altă parte pentru conversii fotochimice la temperaturi ridicate, utilizînd radiaţa ultravioletă pentru obţinerea unor procese chimice.

Cercetările ştiinţifice şi experimentarea tehnologică realizate pînă acum indică faptul că este posibil să se proiecteze şi să se adapteze sisteme termice solare pentru obţinerea de combustibili şi produse chimice, pentru generarea de energie electrică, pentru furnizarea căldurii necesare proceselor industriale şi pentru alimentarea cu energie a sistemelor energetice şi de irigaţii [16].

Unele cercetări au ca scop realizarea unei minifotopile la scară moleculară, cu intenţia de a reconstitui mecanismul fotosintezei naturale, îndeosebi pentru descompunerea apei.

Faţă de conversia fotovoltaică, conversia fotopilei moleculare sau, în special, fotodescompunerea directă a apei în componentele sale pun la dispoziţie o energie stocată sub formă de carburant. Hervin van Damme care se ocupă de aceste cercetări consideră că „argilele au proprietatea interesantă de a putea forma filme autoportante care absorb spontan apa cînd sînt puse în atmosferă umedă şi sînt suficient de poroase pentru a difuza hidrogenul şi oxigenul; astfel, încît în prezent se precizează posibilitatea de a fabrica direct hidrogen cu ajutorul frunzelor artificiale [17]. Poate nu vom putea imita natura, dar putem să învăţăm de la ea şi să realizăm sistemele care milioane de ani de evoluţie au permis realizarea unor mari diversităţi şi complexităţi. Este, de asemenea posibil să se realizeze procese cu aceleaşi elemente componente ale naturii, mai perfecţionate.

Utilizarea radiaţiei solare, ca şi a radiaţiei laser, deschide pentru viitor un mare capitol al asigurării omenirii cu combustibili, carburanţi şi materii prime pentru industria chimică organică.

6. **Resurse energetice biochimice-biotehnologice**

În impactul cu marile probleme tehnologice legate de actuala strategie energetică, biologia modernă, bazată pe utilizarea microorganismelor, a celulelor vegetale şi animale şi a fracţiunilor lor subcelulare — biotehnologia —, este chemată să participe cu o pondere importantă la soluţionarea actualelor probleme energetice.

Revoluţia microbiologică a deschis noi căi de abordare a producţiei bioenergetice. Ingineria genetică a realizat soiuri noi şi hibrizi în măsură să realizeze recolte de biomasă energetică pînă la 200 t/ha (sfecla furajeră, topinamburul, sorgul etc.). După cum, în silvicultură s-au realizat specii de arbori repede crescători (plopul, salcia, răchita) care pot da importante recolte anuale, în acvacultură s-au realizat asemenea „minuni" ca Pistia care dă o recoltă de la 3 la 5 tone biomasă/ha/zi. Se realizează, de asemenea, cercetări fundamentale pentru creşterea randamentului de fotosinteză a radiaţiei solare, care nu depăşeşte 1% în condiţii naturale. Aceasta va reprezenta un mare salt în producţia vegetală în general, a biomasei energetice, în special.

Răspîndirea rapidă a proceselor de utilizare a microorganismelor în producţia de antibiotice, proteine, aminoacizi etc., reprezintă o perspectivă cu posibilităţi nebănuite. Tehnica ADN-ului recombinant este de acum în măsură să pună la dispoziţia industriei bacterii producătoare de interferoni, insulină, hormoni de creştere, şi nu sîntem decît la primii paşi în acest domeniu.

Trecerea de la hidroliza acidă, mare consumatoare de energie, la fermentaţia enzimatică va revoluţiona producţia alcoolilor din biomasă, va permite realizarea unei mari industrii de carburanţi şi materii prime pentru chimia organică.

Principalele orientări în dezvoltarea cercetării în domeniul biotehnologiilor au în vedere:

— tehnologii enzimatice pentru reducerea consumurilor energetice;
— producerea şi conversia biomasei în purtători de energie;
— obţinerea hidrogenului;
— tehnologii microbiene extractive.

În ceea ce priveşte tehnologiile enzimatice, se pun mari speranţe în cataliza enzimatică, cu enzime imobilizate sau fixate pe suport, cunoscîndu-se particularitatea acestor catalizatori de a funcţiona la temperaturi sub 60°C şi la presiunea atmosferică, cu o selectivitate deosebită şi cu energii de activare minime.

Biomasa reprezintă cel mai simplu mijloc de captare a energiei solare prin procesul de fotosinteză, de aceea cercetătorii sînt tot mai mult preocupaţi de găsirea celor mai eficiente procedee şi tehnologii de bioconversie dirijată pentru valorificarea acestui important rezervor de energie.

Se constată, de asemenea, o dezvoltare puternică a cercetărilor menite să contribuie la elucidarea mecanismelor proceselor de transfer de electroni sau de stocare de energie din sistemele biologice. Un loc aparte îl ocupă cele referitoare la înţelegerea mecanismului procesului de fosforilare oxidativă a ADP-ului (adenozindifosfat) la ATP (adenozintrifosfat), întrucît el asigură stocarea de energie în sistemele biologice.

Avînd în vedere necesitatea înlocuirii ţiţeiului şi ţinînd cont de randamentele convenabile de conversie a diferitelor categorii de biomasă energetică, se impune orientarea cercetărilor în următoarele direcţii:

a) dezvoltarea proceselor de bioconversie în scopul obţinerii unor soiuri de biomasă, prin valorificarea CO_2 din surse naturale, coprodus în diverse procese oxidative sau din surse anorganice;

b) dezvoltarea procedeelor enzimatice — fermentative în scopul obţinerii: alcoolului etilic, alcoolilor superiori, prin prelucrarea cărora se obţin olefine şi carburanţi sintetici;

c) obţinerea din biomasă acvatică a unor produse, ca: medicamente, vitamine, alcaloizi, antibiotice, extrase complexe active, coloranţi naturali, uleiuri eterice, proteine, preparate enzimatice şi enzime;

d) tehnologii de conversie a grăsimilor naturale, în scopul obţinerii intermediarilor pentru industria de detergenţi, produse cosmetice, elastomeri, materiale plastice, lacuri şi vopsele, biostimulatori;

e) obţinerea fibrelor celulozice cu caracteristici superioare din celuloză şi anhidridă acetică;

f) dezvoltarea proceselor biochimice în scopul reducerii consumului de energii primare la prepararea îngrăşămintelor;

g) gazeificarea şi piroliza deşeurilor de biomasă în scopul obţinerii gazului de sinteză şi gudroanelor, surse de materii prime clasice în industria chimică de sinteză.

De asemenea, se impun tot mai mult tehnologiile biologice, de producere a combustibililor nu numai din biomasă, dar şi din reziduuri. Cu ajutorul unor microorganisme de înaltă productivitate se introduc în circuit noi resurse de reziduuri, din care se obţin gaze combustibile de fermentare. Metanogeneza furnizează un biocombustibil eficient, realizînd în acelaşi timp şi depoluarea mediului, şi producerea unor îngrăşăminte valoroase.

Biotehnologiile de producere a gazelor combustibile tind să se dezvolte pe lîngă crescătoriile de animale (din dejecţii animaliere), precum şi pe lîngă instalaţiile de tratare a apelor uzate, în care, prin acţiunea microorganismelor sau microfitelor acvatice, se obţin un grad ridicat de epurare a apei şi o biomasă bogată convertibilă în metan.

Procesul de metanizare a dejecţiilor din zootehnie, a deşeurilor agricole, şi a biomasei este cel mai răspîndit în lume datorită şi simplităţii procesului tehnologic. Alexander Kokorin, de la Institutul de chimie fizică al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., consultant al Secretariatului Comisiei Economice pentru Europa [19], consideră că reacţiile energetice ale bacteriilor generatoare de metan sînt:

1. $4H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O + (-31{,}1$ kcal/mol)
2. $4CO + 2H_2O \longrightarrow CH_4 + 3CO_2$
3. $CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$
4. $4HCOOH \longrightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$
5. $4CH_3OH \longrightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$
6. $CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$
7. $4CH_3OH \longrightarrow 2CH_4 + CH_3COOH + 2H_2O$

Coeficientul de conversie teoretic este de 85,6% metan, dar practic se realizează între 60 şi 75%, diferenţa fiind bioxid de carbon, valorificabil.

Pentru realizarea energiilor neconvenţionale, se experimentează tehnologii din multe domenii inginereşti. Obţinerea alcoolilor inferiori, metanol, etanol şi butanol din resurse inepuizabile sau regenerabile constituie una din perspectivele cele mai reale [20].

Procedeele care au la bază combustibili fosili, cărbune, gaze naturale (gaz metan, gaze din schelele petroliere şi bioxid de carbon), produsele petroliere au perspective limitate datorită epuizării resurselor naturale.

Procesul de fermentaţie a biomasei, sursă regenerabilă, ca şi procesul bazat pe utilizarea radiaţiei solare, resursă inepuizabilă, sînt cercetate pentru găsirea unor soluţii tehnologice, cu eficienţă economică, echivalente tehnologiilor bazate pe combustibili fosili. Dintre alcoolii inferiori, metanolul reprezintă cea mai mare perspectivă ţinînd seama că el poate fi obţinut din gaze de sinteză pentru care există numeroase resurse. Metanolul poate fi utilizat direct în amestec cu benzina în anumite proporţii. Avantajele acestui amestec sînt: o cifră octanică ridicată şi o benzină nepoluantă; dezavantajul utilizării metanolului în amestec îl constituie în special, puterea sa calorică la jumătate din aceea a benzinei. Raportul 2/1 metanol—benzină asigură un preţ competitiv.

În acelaşi timp, o mare perspectivă are fabricarea din metanol cu zeoliţi sintetici specifici a olefinelor şi aromatelor, Institutul de energetică chimică şi biochimică din cadrul Institutului central de chimie experimentînd cu rezultate favorabile asemenea procedee.

Producţia de etanol prin procesul de fermentaţie, în special din produse agricole care conţin zaharuri, are de asemenea o mare perspectivă. Etanolul carburant este deja folosit în unele ţări din lume, în special în Brazilia. Creşterea randamentului la hectar al biomasei care se realizează prin procese de fermentaţie enzimatică pot face din etanol în afara unui carburant ieftin şi de calitate, şi materia primă pentru obţinerea etilenei. Procesul tehnologic este mult mai simplu, cu consumuri energetice mult mai mici decît acelea bazate pe pirolize.

Fermentaţia acetono-butilică se poate realiza, de asemenea, din numeroase produse vegetale care conţin zaharuri (sfecla furajeră, sorgul, topinamburul etc.) sau prin hidroliză pornind de la biomasa vegetală cu conţinut de celuloză.

Deşi fermentaţia acetono-butilică este cunoscută de multă vreme, totuşi tehnologia clasică este scumpă, motiv pentru care sînt necesare noi cercetări pentru elaborarea unor procese tehnologice mai eficiente.

Alcoolii inferiori vor face obiectul în continuare al unor cercetări ştiinţifice şi tehnologice, ţinînd seama că resursele regenerabile de biomasă sînt inepuizabile, iar chimia gazelor de sinteză va mai avea pentru o perioadă îndelungată importante resurse naturale.

Biotehnologia are, de asemenea, perspective de dezvoltare şi în domeniul utilizării polizaharidelor microbiene ca înlocuitori ai polimerilor sintetici, în scopul creşterii considerabile a randamentului extracţiei, în funcţie de particularităţile fizico-chimice ale zăcămintelor.

Această scurtă trecere în revistă a potenţialului energeticii chimice şi biochimice pentru punerea în valoare a noi surse energetice neconvenţionale, precum şi uriaşul potenţial al fizicii energiilor înalte, surse inepuizabile şi reînnoibile, constituie pentru acest sfîrşit de mileniu — şi în mod cert pentru mileniul viitor — alternative la epuizarea combustibililor fosili, atît ca resurse pentru producţia energetică, cît şi ca materii prime pentru industria chimică.

Omenirea a găsit întotdeauna soluţiile pentru a asigura dezvoltarea economică a societăţii, progresul continuu al nivelului de viaţă materială şi spirituală.

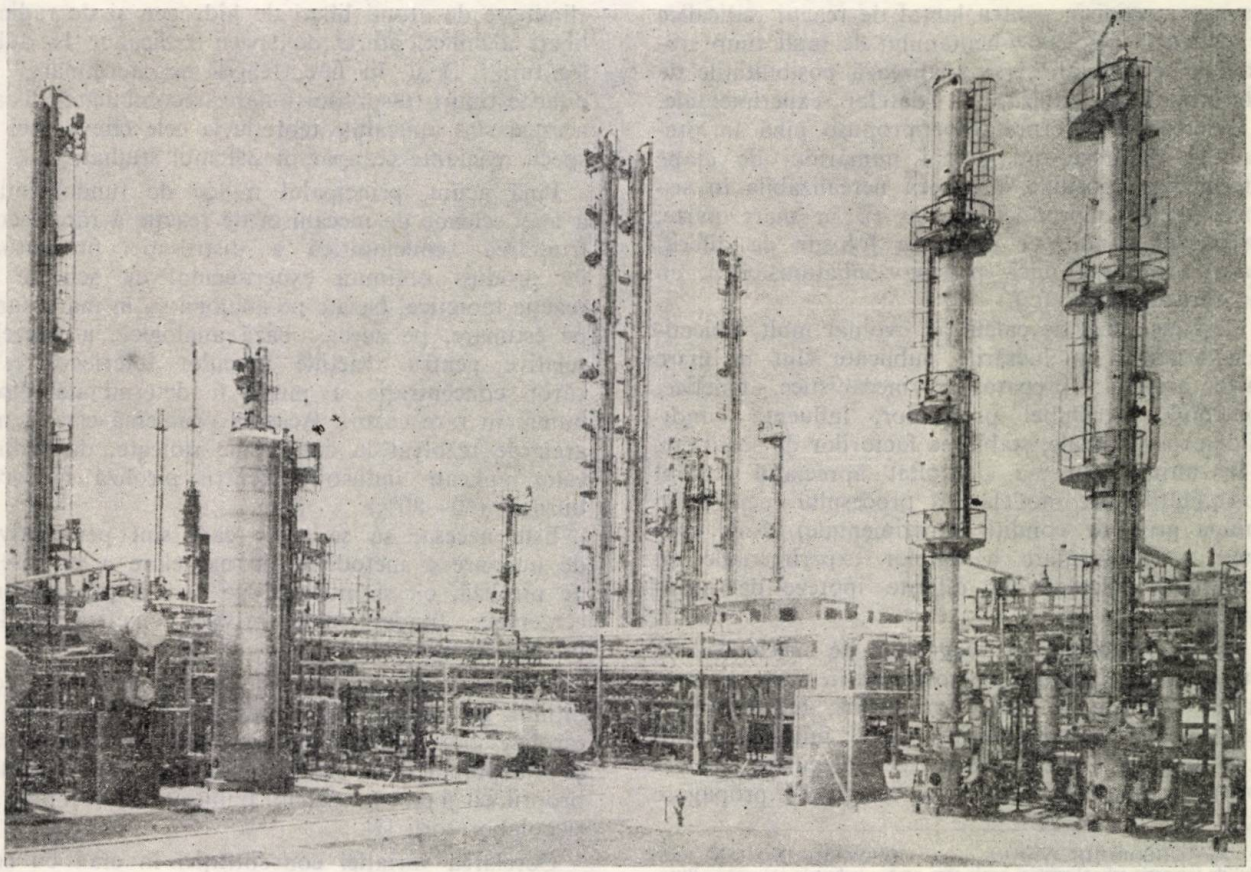
Bibliografie

1. NICOLAE CEAUŞESCU: Raport la cel de-al XII-lea Congres al Partidului Comunist Român, Ed. politică, Bucureşti, 1979, p. 27—28
2. NICOLAE CEAUŞESCU: Cuvîntul adresat participanţilor la lucrările celei de-a IX-a sesiuni a Consiliului economic româno-american, Scînteia nr. 12.490, 20 octombrie 1982
3. * * * Programul-directivă de creştere şi dezvoltare în domeniul energiei în perioada 1981—1990 şi orientările principale pînă în anul 2000, Ed. politică, Bucureşti, 1979
4. * * * La France et le développement des énergies nouvelles et renouvelables, Commissariat a l'Energie Solaire (COMES), august 1981, à Nairobi
5. * * * Energie et matieres premières aux Etates Unis, Le progrès scientifique nr. 203, novémb.-déc. 1980
6. ROGER DUMOND. Le Renouveau du charbon, Franţa, 1981, p. 38
7. NISTOR, I. Raport privitor la gazeificarea cărbunilor, A 11-a Conferinţă mondială a energiei, München, 1980
8. * * * UHDE — Procedee moderne de gazificare a cărbunilor 80, Annual Report, 1980.
9. FERRETTI, M. Le dossier du renouveau du charbon, Sciences et Techniques, nr. 83, ian. 1982, p. 2.
10. SCHRIESHEIM, A, KIRSHENBEAUM, I., Chimia şi tehnologia combustibililor sintetici, American Scientist, 69, nr. 5, sept.—oct. 1981, p. 536.
11. MELBOURNE, G., FRYBACK Perspectivele de viitor ale combustibililor sintetici, Sunoco Energy Development Company, Dallas, Texas
12. * * * Viitorul combustibililor sintetici pare promiţător, dar . . ., Oil Gas J, S.U.A., 16 mai. 1981, p. 29—40.
13. * * * Progrese privind celulele fotoelectrochimice, Review, S.U.A., 4, nr. 1, ian/febr. 1982
14. HEINE CH. L'hydrogène et ses perspectives, Dossier H comme Hydrogène, EDF, Paris, 1977/1978

14 bis. * * * Hidrogenul — sursa potenţială de energie, What's Happening in Chemistry (Am. chem, soc.), p. 1—3

15. * * * Procedee noi de fabricare a hidrogenului cu ajutorul energiei electrice, nucleare sau solare, Sciences et Techniques, nr. 83, ian. 1982, p. 8—9
16. * * * Combustibili şi produse chimice obţinute cu ajutorul energiei solare, — opţiuni pentru anii 1990 şi mai departe, Departamentul Energiei S.U.A., aug. 1980
17. * * * O fotosinteză eşuată, Sciences et Avenir, nr. special, nr. 39, 1982, p. 11
18. * * * Procedee noi de fabricare a hidrogenului cu ajutorul energiei electrice, nucleare sau solare, Sciences et Techniques, nr. 83, Ian. 1982, p. 8—9
19. KOKORIN A. Metode chimice şi biologice de conversie a energiei solare, Naţiunile Unite — Comisia Economică pentru Europa, Iülich, R.F.G., 8—12 decembrie 1980
20. * * * Metanol, etanol şi butanol, Sciences et Avenir, număr special, nr. 39, 1982, p. 96
21. * * * Energy Policy Programme of the Government of the Federal Republic of Germany, Third Revision issued 4 Novembre 1981
22. * * * Sursele mondiale de energie în următorii 50 de ani, „Energy in a Finite World", I.I.A.S.A., Viena, Problèmes Economiques, nr. 1741, sept. 1981, p. 2—6
23. * * * Energy, Issued by the Division for Economic and Social Information/DPI, United Nations Conference on New and Renewable Sources of Energy, Notes on the synthesis Report, april 1981

Intrat în redacţie: 1.IX.1982



GHEORGHE IVĂNUŞ
GRIGORE POP
GHEORGHE DAMIAN

Influenţa naturii diluantului în cinetica pirolizei *n*-heptanului. I

C.Z. 66.092:547.217.1

Piroliza n-heptanului s-a efectuat la conversii ridicate, utilizînd ca diluenţi vaporii de apă, hidrogenul şi azotul, în condiţii similare în ceea ce privesc presiunea parţială a hidrocarburii, temperatura şi timpul de staţionare. Au fost utilizate mai multe expresii matematice ale constantei de viteză de reacţie, cu ajutorul cărora au fost estimate valorile relative ale vitezelor de reacţie, pentru formarea principalelor produse.

n-Heptane pyrolysis was carried out at high conversions using water vapours, hydrogen and nitrogen as diluting agents in similar conditions as far as partial pressure of hydrocarbon, temperature and residence time are concerned. Several mathematical expressions of the velocity constant were used by means of which the relative values of the reaction velocities for the formation of the main products were estimated.

Пиролиз н-гептана осуществлялся до высокой конверсии с применением в качестве разбавителя водяного пара, водорода и азота, в одных и тех же условиях в отношении парциального давления углеводорода, температуры и времени пребывания. С помощью нескольких математических выражений для константы скорости реакции были расчитаны относительные значения скоростей реакций образования главных продуктов.

Trebuie menţionat că în lucrare nu se propune un nou mecanism pentru lanţul de reacţii radicalice ce au loc la piroliza *n*-heptanului de mult timp studiată experimental, ci se analizează posibilităţile de interpretare şi utilizare a datelor experimentale.

Diversitatea interpretărilor propuse pînă în prezent se datoreşte nu numai numărului de etape intermediare posibile, dar încă nerealizabile în sisteme izolate reproductibile, ci şi, în mare parte, diversităţii condiţiilor de lucru folosite de diferiţi autori (conversii mici, presiuni subatmosferice, cu sau fără diluanţi etc.).

Deşi metodele de calcul au evoluat mult, obiectivele urmărite în lucrările publicate sînt în mare parte aceleaşi: preparative, mecanistice, cinetice, controlul distribuţiei produşilor, influenţa condiţiilor experimentale, stabilirea factorilor de scară etc.

În ultimii ani s-a dezvoltat apreciabil studiul posibilităţilor de modelare a procesului (pentru un anume grup de condiţii experimentale) şi de estimare şi confruntare a datelor experimentale cu rezultatele calculate în diferite ipoteze de aproximaţie.

Marea majoritate a schemelor de mecanism de reacţie cunoscute cuprind, total sau în parte, tipurile clasice propuse de mult timp (Rice, Hinshelwood, Laidler etc.) pentru astfel de reacţii: iniţierea homolitică (rupere C—C), foarte rar moleculară, izomerizări ale speciilor radicalice, reacţii de propagare de diferite tipuri (extracţii de atomi de hidrogen, eliminare de atomi liberi de hidrogen şi de radicali liberi alchilici, adiţie de specii radicalice la duble legături, . . .) şi, în fine, reacţii de „terminare" de diferite tipuri (disproporţionare, recombinare). Toate acestea sînt aplicabile teoretic la cele cîteva zeci de specii reactante ce apar în sistemul studiat.

Pînă acum, principalul mijloc de fundamentare a unei scheme de mecanism de reacţie a rămas confruntarea semiempirică a distribuţiei procentuale de produşi obţinută experimental cu scheme de reacţie ipotetice, bazate pe analogii şi, în mare parte, pe estimare, pe aceeaşi bază analogică, a vitezelor relative pentru reacţiile speciilor intermediare, a căror concentraţie a putut fi determinată direct numai în rare cazuri. Această problemă este şi mai greu de rezolvat la conversiile ridicate, de ordinul celor aplicate industrial pentru piroliza hidrocarburilor (50—80%).

Este necesar să se arate care sînt perspectivele de utilizare a metodelor de modelare a proceselor de piroliză, cît şi interesul pe care îl pot prezenta cercetările fundamentale privind cinetica speciilor intermediare.

M u r a t a şi S a i t o [7] au studiat efectul condiţiilor de reacţie asupra distribuţiei produşilor la piroliza unor hidrocarburi *n*-parafinice, printre care şi *n*-heptanul, atît pe baza datelor experimentale proprii, cît şi pe baza datelor publicate de A p p l e b y şi colaboratorii [2].

Corelarea variaţiei concentraţiei în etan cu concentraţia în radicali $C_2H_5^{\cdot}$ obţinuţi în diferite condiţii, aşa cum încearcă să facă M u r a t a [7], ar putea

Dr. ing. GHEORGHE IVĂNUŞ şi ing. GHEORGHE DAMIAN, Institutul de inginerie tehnologică şi proiectare pentru industria chimică — Bucureşti.
Dr. ing. GRIGORE POP, Institutul de energetică chimică şi biochimică — Bucureşti.

Tabelul 1

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR DE REACȚIE LA PIROLIZA *n*-HEPTANULUI

Denumirea produselor	Distribuția produselor de reacție	moli / 100 moli	
	după Appelby $T = 580°C$; $P = 1$ atm	după autori $T = 580°C$; $P = 1$ atm $x \to 0$	$x = 0,25$
1. Hidrogen	5	18,0	34,5
2. Metan	46	48,0	55,3
3. Etan	46	42,0	26,2
4. Etilenă	84	76,0	119,4
5. Propan	5	0	0,0
6. Propilenă	41	43,0	45,0
7. Acetilenă	0	0	0,04
8. *n*-Butan	0	0	0,3
9. 1+*i*-Butenă			23,0
cis+*trans*-Butenă	33	25	0,5
10. 1,3-Butadienă	0	0	2,1
11. *n*-Pentenă-1			11,5
i-Pentene	23	16	1
Pentadiene			0,2
12. *n*-Hexenă-1			3,6
n-Hexenă-3	10	10	1,9
n-Hexenă-2			1,5
13. *n*-Heptenă-1	—	—	1,1
n-Heptenă-3	—	—	0,2
n-Heptenă-2	—	—	0,3
14. Benzen	—	—	0,04
15. Toluen	—	—	0,3
16. Xileni	—	—	0,04

fi justificată numai de valori de alt ordin de mărime ale vitezelor reacțiilor speciilor intermediare care duc de la nC_7 la radicali $C_2H_5^{\cdot}$. O analiză amănunțită a variației distribuției produșilor de reacție care nu se datoresc intermediarului $C_2H_5^{\cdot}$ nu a fost făcută pînă acum și credem că ipoteza lui Murata ar trebui subordonată unei astfel de analize.

Variația concentrației etanului, etilenei și hidrogenului formate în produși de reacție cu concentrația *n*-heptanului, ce reacționează, poate fi discutată dacă se iau în considerație, ca etape semnificative, principalele reacții posibile ale radicalului $C_2H_5^{\cdot}$ (extracție de H·, eliminare de H·, disproporționare). Nu s-a stabilit ordinul de reacție — de altfel mult discutat — ci s-a determinat variația raportului concentrației produșilor menționați

$$\frac{[H_2]}{[C_2H_6]} \text{ și } \frac{[H_2]}{[C_2H_4]}.$$

În continuare, autorii [7] au calculat distribuția de produse de reacție, presupunînd că toată cantitatea de radicali etil se transformă în etan, datele calculate fiind în bună concordanță cu rezultatele experimentale publicate de Appelby:

$$C_2H_5^{\cdot} + P \xrightarrow{k_p} C_2H_6 + R^{\cdot} \qquad (1)$$

Reacția fiind bimoleculară, înseamnă că, pe măsură ce scade concentrația *n*-heptanului, scade și concentrația de etan obținut.

La temperaturi mai ridicate și conversii mai avansate, devine posibilă [7] și reacția de descompunere a radicalului etil, potrivit schemei:

$$C_2H_5^{\cdot} \underset{k_H}{\xrightarrow{k_d}} C_2H_4 + H^{\cdot} \qquad (2)$$

$$H. + P \longrightarrow H_2 + R^{\cdot} \qquad (3)$$

$$\frac{[H_2]}{[C_2H_6]} = \frac{k_d}{k_H} \qquad (4)$$

Raportul concentrațiilor $\frac{[H_2]}{[C_2H_6]}$ se determină relativ ușor pe cale experimentală în produsele de reacție (în diferite condiții de lucru) și servește la estimarea raportului vitezelor celor două reacții (2) și (3), viteze care nu au fost determinate în sisteme izolate decît în foarte puține cazuri și atunci s-au obținut valori discutabile. Estimarea raportului acestor viteze pe baza raportului concentrațiilor $\frac{[H_2]}{[C_2H_6]}$ prezintă interes în calculele de modelare [7], care dau rezultate satisfăcătoare.

În tabelul 1 se prezintă date privind distribuția produselor de reacție rezultate la piroliza *n*-heptanului [2], comparativ cu rezultatele experimentale obținute de autorii acestei lucrări.

Se remarcă o bună concordanță a datelor experimentale prezentate de autori cu cele publicate de Appelby, la conversii scăzute ($x \to 0$).

În cazul *n*-heptanului, valorile energiei de activare a reacției globale de dispariție indicate în literatură sînt foarte contradictorii, de exemplu: *Ea* 65 kcal/mol (Appelby 1947), *Ea* 52,6 kcal/mol (Illes 1973 fără abur și *Ea* 46,7 kcal/mol (Vesely 1979) cu abur și *Ea* 48 kcal/mol (Tanikovski 1975).

Diferențe de ordin de mărime se constată și în cazul valorilor calculate pentru factorul preexponențial ($A = 10^{11} \div 10^{12}$). Este adevărat că datele experimentale au fost obținute la conversii diferite (între 7 și 30%, de exemplu).

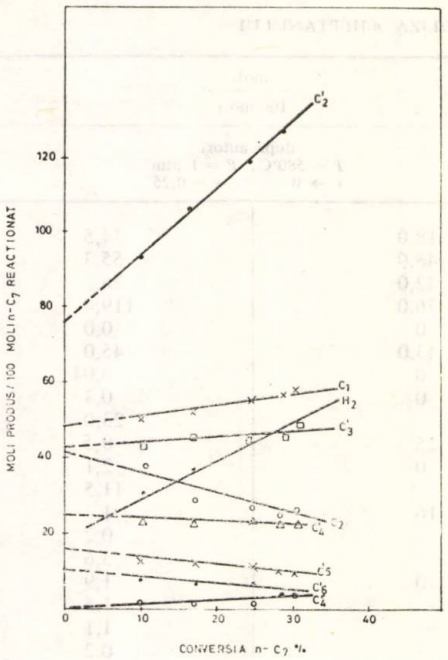


Fig. 1

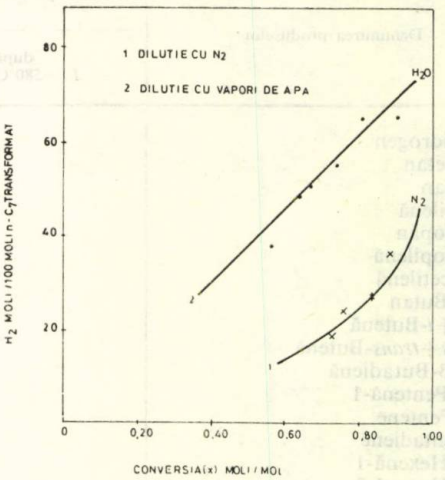


Fig. 4

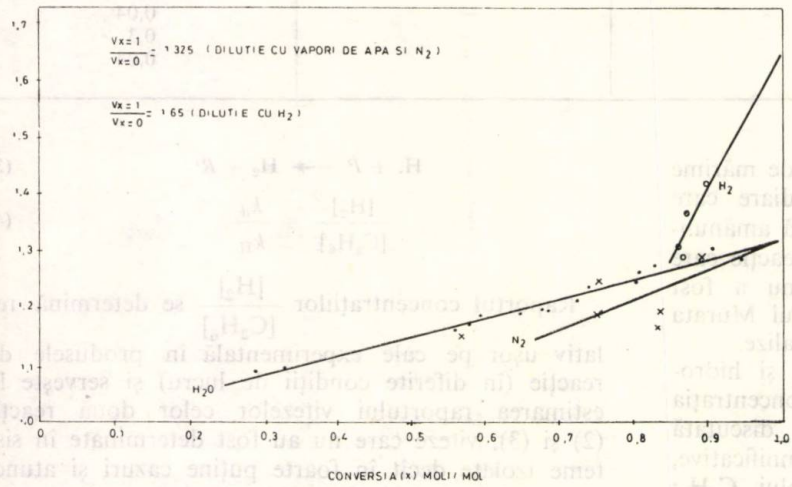


Fig. 2

Fig. 3

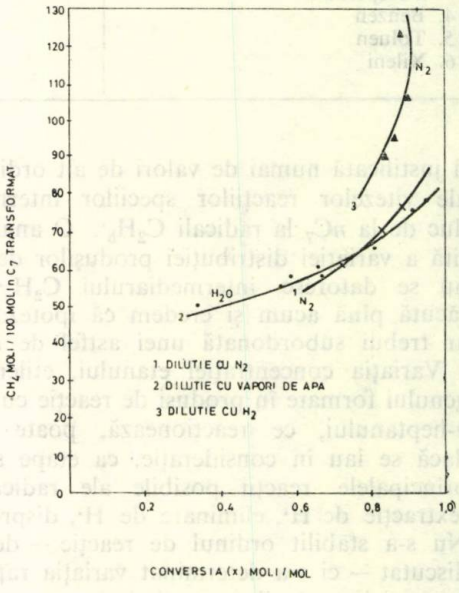
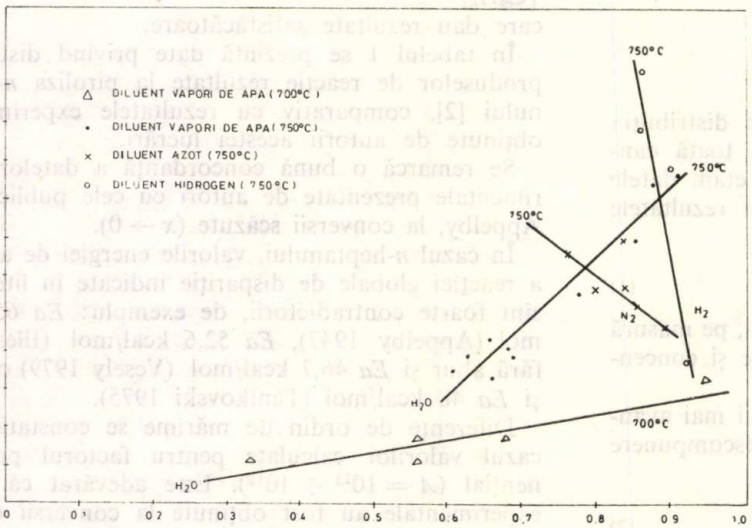


Fig. 5



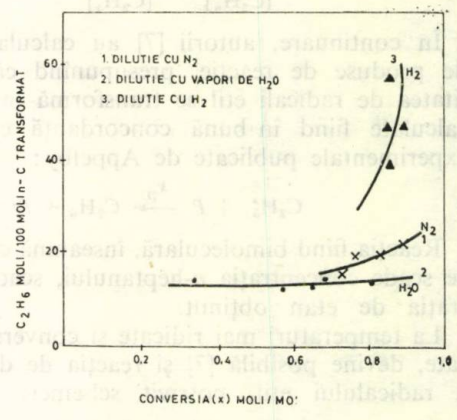


Fig. 6

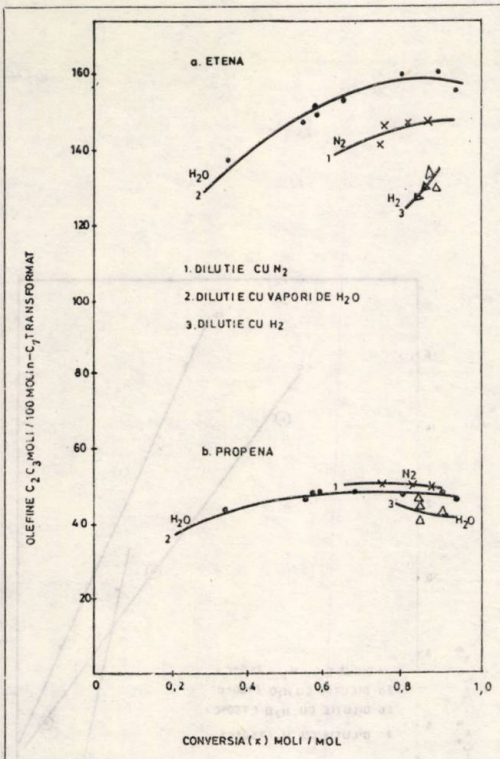


Fig. 7

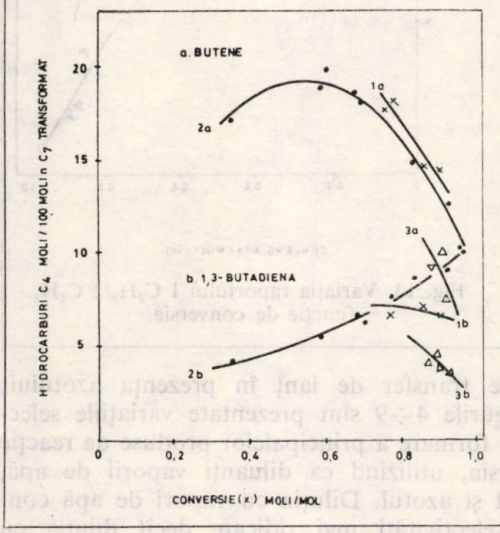


Fig. 8

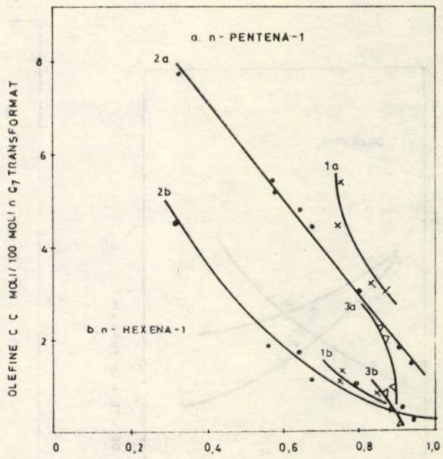


Fig. 9

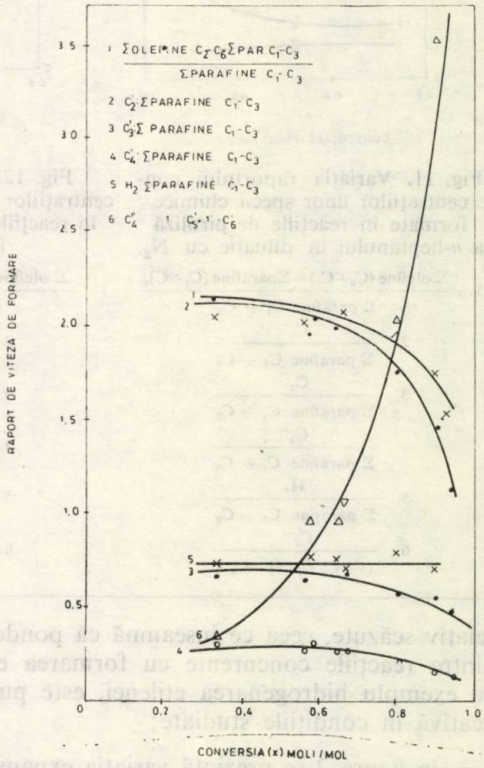


Fig. 10

De asemenea, pentru reacţiile speciilor intermediare valorile energiilor de activare propuse sînt foarte diferite de la un autor la altul, de exemplu: pentru reacţii de eliminare a atomilor liberi de hidrogen (de tipul $C_nH_{2n+1}^{\cdot} \rightarrow C_nH_{2n} + CH_3^{\cdot}$) se propune *Ea* între 40 şi 50 kcal/mol (Frey, Keir, Scaveny), iar pentru reacţii de extracţii de hidrogen (R—H sau alilic), $Ea \approx 79$ kcal/mol.

Pentru reacţii de eliminare a radicalilor liberi alchilici ($CH_3^{\cdot}$; $C_2H_5^{\cdot}$) de tipul:

$$R-CH_2CH^{\cdot}-CH_2-CH_3 \rightarrow R-CH=CH_2 + CH_3^{\cdot} \quad (4)$$

se propune $Ea = 20-34$ kcal/mol (Frey).

Se constată o dispersie apreciabilă şi uneori contradictorie a valorilor parametrilor cinetici ca, de exemplu, pentru energiile de activare, datorată atît dificultăţilor privind obţinerea unor condiţii experimentale reproductibile, cît şi metodelor de calcul şi de asimilare a proceselor de piroliză, care diferă de la un cercetător la altul [16].

1. Prezentarea rezultatelor

În experimentările efectuate, piroliza *n*-heptanului s-a realizat la conversii ridicate, utilizînd ca diluanţi vaporii de apă, hidrogenul şi azotul, în condiţii similare, în ceea ce priveşte presiunea parţială a hidrocarburii, temperatura şi timpul de staţionare.

În diagramele din figurile 1—13 sînt prezentate rezultatele experimentale obţinute la piroliza *n*-heptanului, astfel:

— în figura 1 se arată variaţia selectivităţii formării principalilor produşi de reacţie (hidrogen, metan, etan, etilenă, propilenă etc.) cu conversia (care variază între 0,2 la 0,4). Se remarcă o pronunţată creştere a selectivităţii în etilenă şi hidrogen, în timp ce selectivitatea formării metanului şi propilenei nu prezintă creşteri semnificative în domeniul conversiilor studiate. De remarcat selectivitatea scăzută a formării etanului în domeniul conversiilor

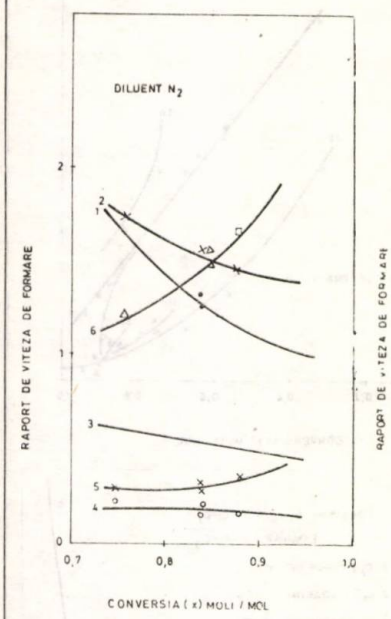


Fig. 11. Variaţia raportului concentraţiilor unor specii chimice formate în reacţiile de piroliză a *n*-heptanului în diluaţie cu N_2.

1. $\frac{\Sigma \text{ olefine } (C_2 \div C_6) - \Sigma \text{parafine } (C_1 \div C_3)}{\Sigma \text{ parafine } C_1 \div C_3}$
2. $\frac{C_2'}{\Sigma \text{ parafine } C_1 \div C_3}$
3. $\frac{C_3'}{\Sigma \text{ parafine } C_1 \div C_3}$
4. $\frac{C_4'}{\Sigma \text{ parafine } C_1 \div C_3}$
5. $\frac{H_2}{\Sigma \text{ parafine } C_1 \div C_3}$
6. $\frac{C_4''}{(1-C_5') + (1-C_6')}$

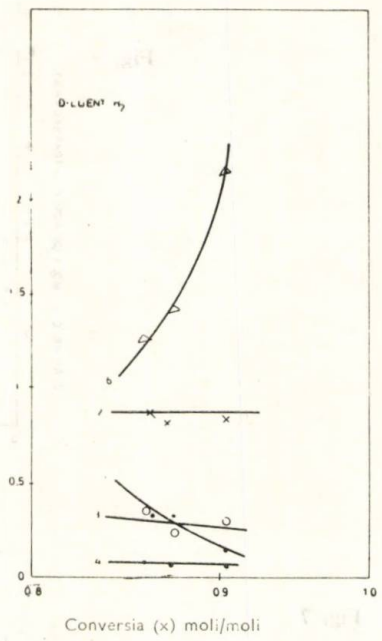


Fig. 12. Variaţia raportului concentraţiilor unor specii chimice formate în reacţiile de piroliză a *n*-heptanului în diluaţie cu H_2.:

1. $\frac{\Sigma \text{ olefine } (C_2 \div C_6) - \Sigma \text{ parafine } (C_1 \div C_3)}{\Sigma \text{ parafine } C_1 \div C_3}$
2. $\frac{C_2'}{\Sigma \text{ parafine } C_1 \div C_3}$
3. $\frac{C_3'}{\Sigma \text{ parafine } C_1 \div C_3}$
4. $\frac{C_4'}{\Sigma \text{ parafine } C^1 \div C_2}$
5. $\frac{H_2}{\Sigma \text{ parafine } C_1 \div C_4}$
6. $\frac{C_4''}{(1-C_5') + (1-C_6')}$

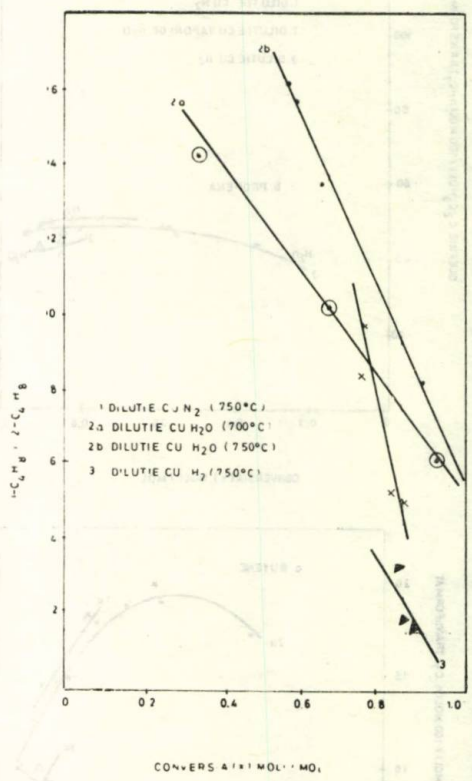


Fig. 13. Variaţia raportului 1 C_4H_8/2 C_4H_8 funcţie de conversie.

relativ scăzute, ceea ce înseamnă că ponderea unora dintre reacţiile concurente cu formarea etilenei, ca de exemplu hidrogenarea etilenei, este puţin semnificativă în condiţiile studiate;

— în figura 2 se prezintă variaţia expansiunii $\frac{V_x}{V_0}$ cu conversia, în cazul pirolizei *n*-heptanului în prezenţa vaporilor de apă, azot şi hidrogen. Aşa cum era de aşteptat, se constată o creştere relativ lentă a expansiunii pe măsură ce conversia creşte între 0,2 şi 0,95, în cazul diluţiei cu vapori de apă şi azot, în timp ce în cazul cînd se utilizează ca diluant hidrogen, creşterea expansiunii este mult mai semnificativă, datorită iniţierii unor reacţii de scindare, însoţite de creşterea volumului produselor de reacţie;

— în figura 3 se indică variaţia constantei de viteză cu conversia în cazul utilizării aceloraşi diluanţi, la temperatura de 700° şi, respectiv, 750°C. Creşterea valorilor constantelor de viteză cu conversia, în cazul utilizării ca diluant a vaporilor de apă, este în concordanţă cu datele publicate anterior [1]. De asemenea, scăderea valorilor constantelor de viteză, la 750°C, în cazul diluţiei cu azot ar putea fi explicată prin acţiunea de inhibare a unor reacţii de scindere şi de transfer de lanţ în prezenţa azotului;

— în figurile 4÷9 sînt prezentate variaţiile selectivităţii de formare a principalelor produse de reacţie cu conversia, utilizînd ca diluanţi vaporii de apă, hidrogenul şi azotul. Diluţia cu vapori de apă conduce la selectivităţi mai ridicate decît diluţia cu azot în cazul hidrogenului, metanului, etilenei, pe cînd în cazul etanului, propilenei, butenelor şi pentenelor conduce la selectivităţi mai scăzute;

— în figurile 10÷13 sînt prezentate rapoartele vitezelor de formare a unor produse în funcţie de conversia *n*-heptanului. La discuţia rezultatelor vor fi comentate rezultatele experimentale prezentate în aceste diagrame.

Continuare în Rev. Chimie nr. 3, 1983

Bibliografie

1. VÂNTU, V., IVĂNUŞ, GH., POP, GR. Rev. Chimie **29**, nr. 12, 1978
2. APPELBY, W. G., AVERY, W. H., MEERBOTT, W., Am Chem. Soc. **69**, 1947, p. 2279.
3. ILLES, V., WELTHER, K., PLESZKOT, J., Acta Chem. **78**, 1973, p. 357.
4. BAJUS, M., VESELY, V., LECLERQ, P., RIJKS, J., Ind. Chem. Res. Dev., **18**, nr. 1, 1979, p. 30.
5. STUBBES şi HINSHELWOOD, Proc. Roy, Soc. A 201.18.1950.
6. DOUE, FR. şi GUIOCHON, G. J. Chim. Phys. **65**, nr. 3, 1968.
7. MURATA şi SAITO, J., Chem. Eng. Japan, **7**, nr. 5, 1974.

Intrat în redacţie: 26.X.1982

METODIU RĂILEANU

Noi sinteze ale fenotiazin-5-oxidului şi fenotiazonei-3

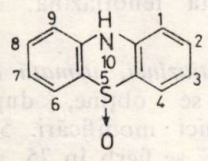
C.Z. 547.869.1

Au fost elaborate două sinteze noi ale fenotiazin-5-oxidului, care permit obţinerea acestei substanţe cu randamente bune şi în stare pură. Una din sinteze se poate realiza prin oxidarea fenotiazinei cu acid azotic; a doua sinteză se realizează prin oxidarea N-acetilfenotiazinei cu acid azotic, urmată de hidroliză. A fost elaborată, de asemenea, o nouă sinteză a fenotiazonei-3, prin oxidarea fenotiazinei cu cationi de nitrozoniu.

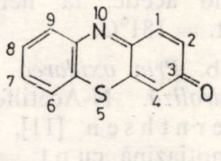
Two new syntheses of the phenothiazine-5-oxide which allow the obtaining of this substance with good yield and in pure state were elaborated. One of the syntheses was carried out by oxidating the phenothiazine with nitric acid; the second synthesis was carried out by oxidating the N-acetylphenothiazine with nitric acid followed by hydrolysis. A new synthesis of the phenothiazone-3 by oxydating the phenothiazine with nitrosonium cations was elaborated, too.

В настоящей работе были разработаны два новых синтеза фенотиазин-5-оксида, которые способствуют легкому получению этого вещества с повышенной эффективностью и в чистом виде. Один из синтезов можно осуществить окислением фенотиазина азотной кислотой; второй синтез осуществляется окислением N-ацетилфенотиазина азотной кислотой с последующим гидролизом. Был разработан также новый синтез фенотиазона-3 окислением фенотиазина нитрозонными катионами.

Fenotiazin-5-oxidul (I) şi fenotiazona-3 (II) sînt două substanţe-cheie pentru sinteza unor derivaţi fenotiazinici substituiţi în poziţiile 3 şi 7 şi din această cauză obţinerea lor uşoară, cu randament bun şi în stare pură, prezintă un interes deosebit:

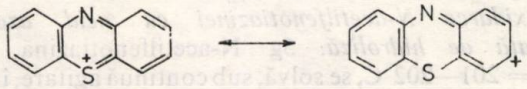


I



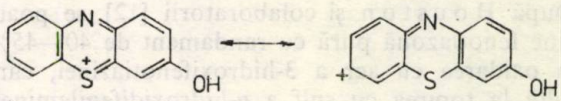
II

Într-adevăr, compuşii (I) şi (II), avînd caracter bazic, reacţionează cu acizii tari, formînd săruri [1—3], care conţin cationii de fenotiaziniu (III), respectiv de 3-hidroxifenotiaziniu (IV):



III

Dr. chim. METODIU RĂILEANU, Universitatea din Craiova. Facultatea de ştiinţe ale naturii.



IV

Astfel de cationi mezomeri au o densitate de sarcină pozitivă apreciabilă în poziţiile 3 sau 7 poziţii în care reacţionează deosebit de uşor cu reactanţi nucleofili. Într-adevăr, cationul de fenotiaziniu (III) reacţionează cu apa [3], cu aminele [4], cu unii anioni, cu tioureea şi cu unele substanţe CH-acide [5].

Fenotiazin-5-oxidul (I) reacţionează mai selectiv prin substituţie în raport cu fenotiazina [6], iar fenotiazona-3 (II) reacţionează prin substituţie [7] şi prin adiţie la nucleul chinoniminic [8].

Sinteza fenotiazin-5-oxidului (I)

Atomul de sulf din nucleul fenotiazinic se poate oxida pînă la 5-oxid sau 5,5-dioxid, în funcţie de natura oxidantului şi de condiţiile de reacţie. O serie de oxidanţi, cum sînt perhidrolul, bicromaţii sau permanganatul de potasiu, nu oxidează selectiv fenotiazina, formînd un amestec de 5-oxid şi de 5,5-dioxid.

Bodea şi Răileanu [9] au obţinut fenotiazin-5-oxid pur şi cu randament bun prin oxidarea cu acid azotic a 10-benzoilfenotiazinei şi hidroliza 10-benzoilfenotiazin-5-oxidului format în reacţie. Această metodă este, însă, laborioasă, deoarece 10-benzoilfenotiazina se obţine ca o masă topită care se cimentează şi se prelucrează greu. Ulterior, s-a obţinut fenotiazin-5-oxid (I) prin oxidarea fenotiazinei cu unii alchilhidroperoxizi, care sînt, însă, greu accesibili şi peste concentraţii de 25% prezintă pericol de explozie [10].

În această lucrare s-a obţinut fenotiazin-5-oxid (I) în două veriante de sinteză: prin oxidarea directă a fenotiazinei cu acid azotic şi prin oxidarea 10-acetilfenotiazinei cu acid azotic, urmată de hidroliza 10-acetilfenotiazin-5-oxidului rezultat în reacţie. În ambele variante, oxidarea cu acid azotic are loc în mediu de acid acetic, este selectivă şi decurge la temperatura camerei cu viteză deosebit de mare.

În cazul oxidării fenotiazinei se lucrează cu o concentraţie minimă de acid azotic, pentru a se evita nitrarea. Prin această metodă se obţine fenotiazin-5-oxid (I) cu p.d. = 257—258°C şi cu randament de 59%.

N-Acetilfenotiazina folosită în cea de-a doua variantă de sinteză a fenotiazin-5-oxidului (I) se obţine prin încălzirea fenotiazinei cu anhidridă acetică, după Bernthsen [11].

După cea de-a doua metodă rezultă fenotiazin-5-oxid (I) pur cu p.d. = 257—258°C şi cu un randament de 87% (raportat la fenotiazină); în această sinteză, transformarea N-acetilfenotiazinei în produs final durează numai o oră, iar substanţa este pură fără recristalizare.

Sinteza fenotiazonei-3 (II)

După Houston şi colaboratorii [12], se poate obţine fenotiazonă pură cu randament de 40—45% prin oxidarea cu aer a 3-hidroxifenotiazinei, care rezultă la topirea cu sulf a *p*-hidroxidifenilaminei. Bodea şi Răileanu [13] a obţinut fenotiazonă pură (p.t. = 161—162°C) cu un randament de 60% prin oxidarea fenotiazinei cu clorură ferică în acid acetic 10%, la temperatura de 95°C, timp de un sfert de oră. Metoda este expeditivă şi rezultă fenotiazonă pură direct din sinteză.

În această lucrare se obţine fenotiazonă prin oxidarea fenotiazinei cu un amestec de acid acetic — acid sulfuric — azotit de sodiu, care conţine 51% acid sulfuric; în acest amestec rezultă cationi de nitrozoniu, NO^+, care oxidează fenotiazina formînd cationi de fenotiaziniu (III). Diluarea cu apă a soluţiei ce conţine cationi de fenotiaziniu duce la formarea fenotiazonei-3.

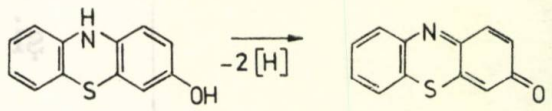
Cationii de nitrozoniu iau naştere în sistemul descris prin următoarea succesiune de reacţii [14]:

$$NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow HNO_2 + Na^+HSO_4^-$$

$$2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$$

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2NO^+HSO_4^- + H_3O^+HSO_4^-$$

Mecanismul transformării cationului de fenotiaziniu (III) în fenotiazonă-3 (II) a fost explicat de Shine şi Mach [3]; aceşti autori arată că prin atacul nucleofil al apei asupra cationului de fenotiaziniu (III) rezultă 3-hidroxifenotiazină (V), care se oxidează în continuare la fenotiazonă-3:



V II

Se constată astfel că faţă de nucleul fenotiazinic cationul de nitrozoniu, NO^+, nu manifestă o acţiune de nitrozare, aşa cum ar fi de aşteptat, ci o acţiune de oxidare, deoarece fenotiazina este un bun donor de electroni. De fapt, această metodă de obţinere a fenotiazonei-3 a luat naştere prin încercarea nereuşită de nitrozare a fenotiazinei.

Noua metodă de obţinere a fenotiazonei-3 prezintă avantajul că foloseşte ca oxidant azotitul de sodiu, care este mai accesibil decît clorura ferică [13].

Partea experimentală

1. *Fenotiazin-5-oxid (I)*

a. *Prin oxidarea fenotiazinei cu acid azotic.* 5 g fenotiazină, cu p.t. = 183—184°C, se adaugă repede, sub o bună agitare, peste un amestec format din 250 ml acid acetic glacial şi 1,5 ml HNO_3 d = 1,40. Fenotiazina se solvă în această soluţie în circa un minut, se filtrează, iar în filtrat se toarnă treptat, pentru precipitare, 625 ml apă. Precipitatul cristalin depus se filtrează, se spală bine cu apă şi se usucă la 120°C. Rezultă 4,5 g substanţă de culoare galbenă, cu p.d. = 250—251°C (descompunere netă şi vehementă). După recristalizarea substanţei din alcool etilic 70%, rezultă fenotiazin-5-oxid cu p.d. = 257—258°C şi cu un randament = 59%.

$C_{12}H_9ONS$ (215,3)

— găsit: N% 6,65

— calculat: N% 6,50

Prin reducerea substanţei cu pulbere de zinc în acid acetic, la fierbere, rezultă fenotiazină, cu p.t. = 181°C.

b. *Prin oxidarea N-acetilfenotiazinei, urmată de hidroliză.* N-Acetilfenotiazina se obţine, după Bernthsen [11], cu unele mici modificări. 5 g fenotiazină, cu p.t. = 183—184°C, se fierb în 75 ml anhidridă acetică, timp de 3h. După aceasta, menţinînd fierberea, se adaugă treptat prin refrigerent 100 ml apă, pentru descompunerea excesului de anhidridă şi precipitarea substanţei. Precipitatul alb cristalin se filtrează, se apală bine cu apă, apoi cu alcool şi se usucă la 120°C. Rezultă astfel N-acetilfenotiazină, cu p.t. = 201—202°C (în loc de 198°) şi cu un randament de 88,76%.

Oxidarea N-acetilfenotiazinei cu acid azotic, urmată de hidroliză. 5g N-acetilfenotiazină, cu p.t. = 201—202°C, se solvă, sub continuă agitare, într-un amestec format din 100 ml acid acetic glacial şi 10 ml HNO_3 *d* = 1,40. Dizolvarea substanţei are loc în circa 10 min., după care soluţia se filtrează, iar în filtrat se adaugă, după alte 20 min., 300 ml apă pentru precipitarea N-acetilfenotiazin-5-oxidului;

în aceste condiţii, substanţa rămîne, însă, integral în soluţie. În această soluţie, care conţine N-acetilfenotiazin-5-oxid, se adaugă sub agitare 100 g NaOH solid, care prin dizolvare încălzeşte soluţia pînă la fierbere şi provoacă o hidroliză foarte rapidă a substanţei; se depune imediat un precipitat cristalin roz, care se mai agită încă 10 min., apoi se filtrează, se spală bine cu apă şi se usucă la 120°C. (Deoarece soluţia este vîscoasă şi filtrează mai greu, precipitatul se separă mai întîi prin decantare, şi apoi se face filtrarea). Rezultă astfel direct din sinteză fenotiazin-5-oxid pur, cu p.d. = 257—258°C şi cu un randament de 98%. Prin reducerea substanţei cu pulbere de zinc în acid acetic, se formează fenotiazină, cu p.t. = 181°C. Randamentul în fenotiazin-5-oxid, faţă de fenotiazină, este de 87%.

2. *Fenotiazona*-3

5 g fenotiazină, cu p.t. = 183—184°C, se adaugă în decurs de un minut, sub o bună agitare, la tempteratura camerei, peste un amestec format din 175 ml acid acetic glacial, 100 ml H_2SO_4, d = 1,83 şi 10 g azotit de sodiu mojarat. Fenotiazina trece în soluţie în circa 2 min., cu o culoare maronie, la început, care devine apoi verde. După o oră de agitare, suspensia vîscoasă verde se filtrează, iar filtratul se toarnă în şuviţă peste 300 ml apă, fără agitare. La contactul cu apa, soluţia verde virează în roşu cireş şi depune un precipitat acicular roşu-arămiu. Se agită apoi cu bagheta, iar după 0,5 ore se filtrează, se spală bine precipitatul cu apă pe filtru şi se usucă. Rezultă fenotiazonă, cu p.t. = 158—159°C cu un randament de 65,42%.

$C_{12}H_7NOS$ (213)
— găsit: N% 6,42
— calculat: N% 6,57

Prin nitrarea substanţei rezultă 4-nitrofenotiazonă-3, identică cu cea descrisă în literatură [15].

Concluzii

Au fost elaborate două noi metode de sinteză a fenotiazin-5-oxidului: prin oxidarea directă a fenotiazinei cu acid azotic şi prin oxidarea cu acid azotic a N-acetilfenotiazinei, urmată de hidroliză. Ambele metode sînt expeditive şi rezultă fenotiazin-5-oxid pur, cu randamente bune.

A fost realizată, de asemenea, o nouă sinteză a fenotiazonei-3, prin oxidarea fenotiazinei cu cationi de nitrozoniu. S-a demonstrat astfel că în aceste condiţii fenotiazina nu se nitrozează, ci se oxidează.

Bibliografie

1. BARNETT, E. B. şi SMILES, S., J. Chem. Soc., **95**, 1909, p. 1 265.
2. PUMMERER, R. şi GASSNER, S., Ber., **46**, 1913, p. 2 322.
3. SHINE, H., J. şi MACH, E., J. Org. Chem. **30**, 1965, p. 2 130.
4. RĂILEANU, M. şi RADULIAN, I., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1 005.
5. DANEKE, J. şi WANZLICK, H.-W., Liebigs. Ann. Chem., **740**, 1970, p. 52.
6. RĂILEANU, M. şi TURCU, A., Rev. Roumaine Chim., **11**, 1966, p. 1 423.
7. BODEA, C., TERDIC, M. şi BROSER, E., Liebigs. Ann. Chem., **715**, 1968, p. 122.
8. BODEA, C. şi BROSER, E., Rev. Roumaine Chim., **14**, 1969, p. 1 617.
9. BODEA, C. şi RĂILEANU, M., Studii şi cercetări chim., Fil. Cluj, **11**, 1960, p. 129.
10. BODEA, C. şi SILBERG, I., Studii şi cercetări chim. Fil. Cluj, **14**, 1963, p. 317.
11. BERNTHSEN, A., Liebigs Ann. Chem., **230**, 1885, p. 73—212.
12. HOUSTON, D., F., KESTER, E., B. şi de EDS, F., J. Am. Chem. Soc. **71**, 1949, p. 3 816.
13. BODEA, C. şi RĂILEANU, M., Studii şi cercetări chim. Fil. Cluj, **11**, 1960, p. 325.
14. NENIŢESCU, C. D., Chimie generală, Ed. didact. şi pedag., Bucureşti, 1972, p. 740—743.
15. BODEA, C., TERDIC, M. şi BROSER, E., Liebigs Ann. Chem., **715**, 1968, p. 122.

Intrat în redacţie: 13.XI.1981

recenzii

F. BADEA **„Structură chimică şi stereochimie"** Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1981, 106 pag.

Deşi apărută într-o colecţie destinată popularizării cunoştinţelor ştiinţifice, lucrarea: „Structură chimică şi stereochimie", scrisă de un cunoscut specialist în chimie organică, trezeşte interesul atît al cititorului neiniţiat, cît şi al celui care s-a familiarizat cu fundamentele ştiinţei chimice.

Structurată pe două capitole, dintre care cel intitulat: „Structură chimică", ocupă cel mai mult spaţiu, lucrarea îşi atinge scopul propus, acela de a sintetiza în cît mai puţine pagini noţiunile de bază ale chimiei şi, în mod deosebit, ale chimiei organice.

Atrage de la început atenţia străduinţa autorului de a face accesibilă publicului larg o noţiune atît de abstractă, cum este „structura chimică", prin exemple edificatoare din viaţa cotidiană.

Remarcabilă, apare observaţia că limbajul ştiinţific al chimiei organice este, de fapt, un limbaj cifrat, asemănător cu scrierea chineză şi japoneză, ceea ce explică larga circulaţie internaţională şi posibilităţile de care dispun chimiştii pentru a se înţelege şi colabora între ei prin schimbul de publicaţii ştiinţifice. Acest adevăr revine şi mai pregnant în valoare, atunci cînd sînt parcurse paginile rezervate de autor istoriei dezvoltării chimiei şi, în particular, a chimiei organice. Cazul chimistului german Emil Fischer, cel care a sistematizat prin mijloace clasice structura zaharurilor, este edificator în acest sens.

Un spaţiu corespunzător este rezervat de către autor teoriei moderne a structurii. Sînt trecute în revistă etapele cruciale în fundamentarea structurii atomului şi a teoriei electronice a legăturii chimice. Se insistă asupra polarităţii legăturii covalente, a metodelor chimice şi fizice care au pus în evidenţă acest adevăr ştiinţific.

Se arată că teoria mezomeriei constituie veriga între teoria electronică, o teorie a structurii încă incompletă (calitativă) şi teoria modernă, mecano-cuantică a structurii chimice, cu care de fapt autorul îşi încheie această sinteză de fundamente teoretice ale chimiei, stabilind astfel o punte de legătură pentru o a doua lucrare referitoare la reactivitatea chimică.

În concluzie, broşura recenzată este destinată atît publicului larg care se interesează de evoluţia ştiinţei chimice, cît şi acelor specialişti care prin specificul profesiunii lor (cadre didactice, ingineri responsabili cu reciclarea personalului muncitor) au sarcina de a explica noţiunile fundamentale ale structurii chimice.

F. IORDACHE

ANGELA LUPU
LIANA AURA ION
ION FLOREA

Amine alifatice

C.Z. 661, 185,1

Lucrarea prezintă o sistematizare a principalelor date din literatura de specialitate privind obţinerea aminelor alifatice, substanţe tensioactive folosite ca atare sau ca bază de sinteză a altor derivate.

A systematization of the literature data on the manufacturing of aliphatic amines, and surfactants used, as such, or as synthesis base for other derivatives are presented.

Работа представляет собой систематизирование главных литературных данных о получении алифатических аминов — поверхностноактивные вещества, применяемые как таковые или в качестве основы синтеза других производных.

Preocuparea pentru găsirea unor tehnologii eficiente de obţinere a aminelor alifatice este determinată de importanţa lor de utilizare, ca atare sau ca intermediar pentru alte substanţe (fig. 1). Aminele alifatice şi derivatele lor fac parte din clasa tensidelor cationice folosite, datorită proprietăţilor lor tensioactive, precum şi capacităţii donoare de electroni ai azotului (caracter bazic), în multe domenii practice, ca: inhibitori de coroziune pentru medii acide şi aliaje de fier, agenţi de flotaţie a minereurilor, aditivi pentru bitum, retardări în procesele de vopsire, antioxidanţi în industria cauciucului, agenţi de avivare şi antistatizare a cauciucului şi ţesăturilor din fibre sintetice, antiaglomeranţi pentru îngrăşămintele chimice, aditivi antirugină pentru vopsele, aditivi pentru peliculogene (reducerea consumului energetic la prelucrarea şi îmbunătăţirea calităţii) etc.

Monoaminele alifatice primare, secundare sau terţiare, cu formulele generale RNH_2, R_2NH, R_3N pot fi obţinute prin unul dintre următoarele procedee:

a. Procedeul Hoffmann, care constă în amonoliza derivaţilor halogenaţi ai hidrocarburilor. Reacţia trece prin fazele de amină primară, secundară, terţiară, putînd duce în exces de derivat halogenat la sare cuaternară de amoniu, conform reacţiilor generale:

$$RCl + NH_3 \xrightarrow[-HCl]{} RNH_2 \xrightarrow[-HCl]{+RCl} R_2NH \xrightarrow[-HCl]{+RCl} R_3N \xrightarrow{+RCl} [R_4N]^+Cl^-$$

Practic, se obţine un amestec al acestor compuşi în care predomină amina primară sau sarea cuaternară de amoniu, în funcţie de raportul dintre reactanţi. Apare evident, astfel, dezavantajul metodei.

Amonoliza clorurilor de alchil poate avea loc fie cu amoniac lichid, fie cu amoniac gazos sau cu soluţie de amoniac. Procedeul Hoffmann, aplicat derivaţilor halogenaţi superiori, duce la randamente mici şi pînă în prezent nu se aplică industrial. Prezintă importanţă în varianta de obţinere a polietilenpoliaminelor (etilendiamina, trietilentetramina) din 1,2-dicloretan şi amoniac.

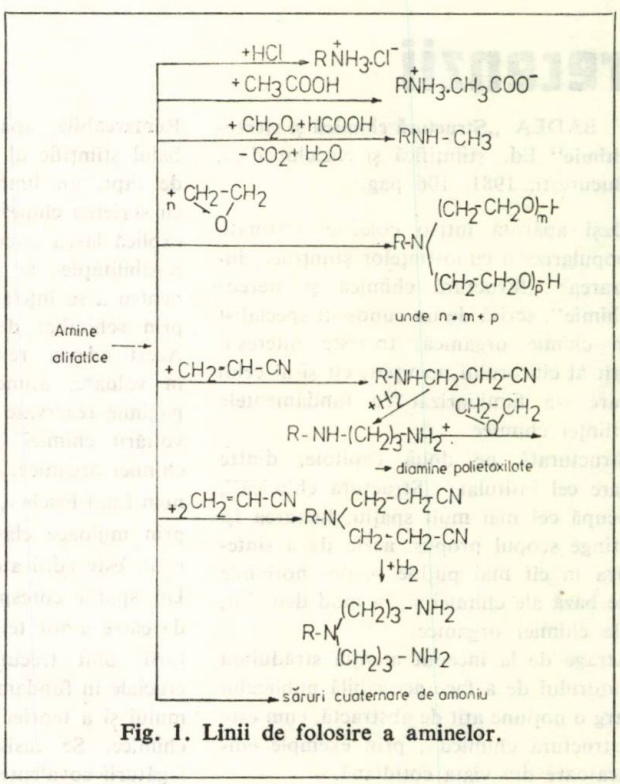


Fig. 1. Linii de folosire a aminelor.

Dr. ing. ANGELA LUPU, ing. LIANA AURA ION, Institutul politehnic — Bucureşti. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. ION FLOREA, Întreprinderea „Stela" — Bucureşti.

b. Hidrogenarea catalitică a amidelor acizilor graşi:

$$RCONH_2 + 2H_2 \longrightarrow RCH_2NH_2 + H_2O$$

Reacţia are loc la 175—250°C şi 100—300 at, pe catalizator de cromit de cupru; pe lîngă aminele primare, se obţin şi amine secundare, precum şi produse de scindare a amidelor. În comparaţie cu hidrogenarea nitrililor, această metodă prezintă dezavantajul datorat presiunilor şi temperaturilor mari.

c. Hidrogenarea catalitică a nitrililor acizilor graşi duce la produse mai pure:

$$R—C \equiv N + 2H_2 \longrightarrow RCH_2NH_2$$

Reacţia are loc, de obicei, pînă la 200°C, în prezenţă de catalizator pe bază de Ni sau Co şi saturare cu NH_3.

d. Amonoliza alcoolilor graşi are loc la 300—400°C pe catalizator de deshidratare:

$$R—CH_2—OH + NH_3 \longrightarrow RCH_2NH_2 + H_2O$$

Metoda este aplicabilă în cazul alcoolilor inferiori, pentru obţinerea metilaminelor, etil- şi, respectiv, *i*-propilaminelor. Pentru aminele medii şi superioare, metoda nu este justificată economic, deoarece alcoolii corespunzători se obţin din acizi prin hidrogenare la temperaturi şi presiuni ridicate.

e. Amonoliza aldehidelor şi cetonelor; are aplicaţia cea mai importantă în obţinerea metilaminelor, prin tratarea soluţiei de 40% aldehidă formică cu amoniac, la temperaturi de peste 100°C:

$$NH_3 + 3/2HCHO \longrightarrow CH_3NH_2 + 1/2CO_2 + 1/2H_2O$$

$$NH_3 + 3HCHO \longrightarrow (CH_3)_2NH + CO_2 + H_2O$$

$$NH_3 + 9/2HCHO \longrightarrow (CH_3)_3N + 3/2\ CO_2 + 3/2H_2O$$

f. Hidroamonoliza acizilor graşi; duce, în special, la amine alifatice primare, astfel:

$$CH_3—(CH_2)_{16}—COOH + NH_3 + H_2 \xrightarrow[200\ at]{300°C} \rightarrow CH_3—(CH_2)_{16}—CH_2NH_2 + H_2O$$

g. Aminarea directă a alchenelor în prezenţa catalizatorilor de cobalt duce la amine şi la nitrilii corespunzători.

În cazul alchenelor inferioare, reacţia poate fi condusă astfel încît aminele să devină produsul principal:

$$R—CH=CH_2 + NH_3 \xrightarrow{Co} R—CH_2—CH_2—NH_2$$

Dintre metodele industriale de obţinere a aminelor alifatice se menţionează:

a. Reducerea nitrililor cu sodiu şi *n*-butanol. Pentru reducerea alchilonitrililor medii $C_{10}—C_{13}$ cu sodiu metalic şi *n*-butanol în sistem discontinuu, în vasul de reacţie se introduc nitrilii $C_{10}—C_{13}$ şi butanol, în proporţie de 1:10. Se încălzeşte amestecul de reacţie pînă ce începe să fiarbă butanolul. Temperatura se menţine în jurul valorii de 117—118°C.

Randamentele obţinute sînt aproape cantitative; în funcţie de condiţiile de lucru, se pot obţine proporţii diferite de amine primare şi secundare. Ca dezavantaj se menţionează lucrul cu sodiu metalic şi dificultatea prelucrării C_4H_9ONa. Butoxidul de sodiu se descompune cu apă în NaOH şi C_4H_9OH; butanolul distilă sub formă de azeotrop cu apa.

b. Hidrogenarea catalitică a nitrililor alifatici corespunzători:

$$R—CN + 2H_2 \longrightarrow RCH_2NH_2$$

Pentru obţinerea aminelor primare se lucrează în mediu de amoniac la saturare, sau în prezenţa bazelor (hidroxid de sodiu). Întrucît NaOH trebuie îndepărtat din masa de reacţie printr-o spălare cu apă, se preferă amoniacul, care se îndepărtează prin distilare. În alte condiţii rezultă amestec de amine primare, secundare şi terţiare.

Hidrogenarea nitrililor alifatici poate fi catalizată de metale platinice la presiune ridicată şi temperaturi de 60—100°C; cei mai eficienţi catalizatori au fost cei pe bază de Rh şi Pt—Rh, dar costul lor foarte ridicat a făcut, totuşi, să se prefere Ni, care este accesibil şi mai ieftin. Cele mai multe lucrări recomandă folosirea catalizatorului pe bază de Ni, fie tip Raney, fie nichel depus pe suport sau obţinut in situ în reactorul de hidrogenare prin descompunerea formiatului de nichel.

Unii autori recomandă folosirea Co-Raney în vederea schimbării raportului: amină primară—amină secundară.

Lucrările lui Adkins au demonstrat că randamentul reacţiei de reducere cu Ni-Raney este tot atît de ridicat ca şi în cazul reducerii cu Pt şi Pd.

Pentru hidrogenarea nitrililor în fază lichidă cu catalizator eterogen sînt obligatorii o agitare bună şi un contact bun între faze.

Formarea aminelor primare are loc, în special, la temperaturi mai joase, în prezenţa amoniacului, în timp ce formarea aminelor secundare este favorizată de ridicarea temperaturii şi de eliminarea amoniacului din reacţie.

Construcţia reactoarelor industriale pentru realizarea proceselor catalitice eterogene trebuie să asigure menţinerea anumitor valori ale următorilor parametri fundamentali ai procesului: durata minimă a reacţiei, menţinerea temperaturii prescrise printr-o răcire eficientă în timpul reacţiei, care este exotermă; menţinerea unei presiuni constante; menţinerea activităţii catalizatorului la randamente economice.

La efectuarea reacţiilor în fază lichidă, datorită productivităţii mari a reactorului, sînt rentabile şi procesele discontinue. În fază gazoasă sînt rentabile reactoare continue.

Procesele în fază lichidă prezintă o serie de particularităţi, în comparaţie cu cele care se desfăşoară în fază gazoasă. Primul fapt care iese în evidenţă este creşterea vitezei de reacţie cu 1—2 ordine de mărime la trecerea de la procesul în fază gazoasă la cel în fază lichidă. Pînă în prezent nu s-a putut da o explicaţie teoretică acestui fenomen. Se poate presupune că el este legat într-o măsură oarecare de faptul că lichidul este un sistem „semiordonat", adică există o anumită orientare a moleculelor şi o influenţă reciprocă.

Din cauza importanţei industriale ale reacţiilor catalitice, s-au făcut eforturi considerabile pentru elaborarea unor teorii care să formeze baze raţionale pentru obţinerea unor ecuaţii cinetice.

Se consideră că reacţia se desfăşoară în trei trepte pe suprafaţa catalizatorului:

1) o moleculă este adsorbită pe suprafaţă şi legată de un centru activ;

2) molecula reacţionează apoi, fie cu o altă moleculă de pe un centru adiacent (mecanism pe două

centre), fie cu o moleculă venită din centrul principal fluid (mecanism pe un singur centru);

3) Produsele sînt desorbite de pe suprafață, ceea ce permite centrului activ să adsoarbă reactanți proaspeți.

Hidrogenul și produsul solid care urmează să se hidrogeneze se adsorb fie prin forțe van der Waals într-un strat care poate fi mono- sau polimolecular, fie prin forțe chimice de suprafață. Considerînd interfața metalului catalizator cu mediul de reacție, trebuie admis că diverși atomi din rețeaua cristalină a metalului vor avea un grad mai mare sau mai mic de nesaturare, după cum sînt mai puțin sau mai mult legați de rețeaua cristalină.

În secțiunea schematică a unui cristal de nichel, unii autori localizează fenomenul de cataliză în jurul atomilor de nichel care sînt legați cel mai puțin de masa cristalului.

Moleculele adsorbite pe suprafața catalizatorului sînt supuse unor deformări, care pot fi atît de puternice încît legăturile din molecule slăbesc. Slăbirea anumitor legături este însă suficientă ca să facă molecula să reacționeze, consumul de energie necesar activării fiind mai mic decît în cazul simplei activări termice. Cauza deformării moleculelor adsorbite pe catalizator pare a fi cîmpul electric modificat în dreptul centrelor active. Produsul care urmează să fie hidrogenat și hidrogenul se adsorb pe catalizator, legăturile din moleculele acestor substanțe sînt slăbite, și hidrogenarea poate avea loc. Produsul format se desoarbe de pe catalizator, și locul devenit liber este ocupat de alte molecule, care vor reacționa la rîndul lor.

Se consideră că există un echilibru între toate speciile de molecule, reactanți liberi și produse libere, precum și reactanți, intermediari și produse de reacție legate de centrele active.

Este de așteptat migrarea în masă a unei cantități mai mari (în comparație cu faza gazoasă) de produse intermediare ale reacției, termodinamic nestabile.

Termodinamica reacției de hidrogenare

Înainte de a începe studiul hidrogenării unei substanțe trebuie să se știe dacă, în condițiile alese de temperatură și presiune, această reacție este posibilă sau nu; se știe că asupra reacției propriuzise și a echilibrului, catalizatorii nu influențează, ci determină numai viteza de stabilire a echilibrului. Dacă se dispune de date suficiente asupra variației energiei libere, se poate ști dacă o reacție este posibilă sau nu.

În relația:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K.$$

în care:

$$\Delta G^\circ = 4{,}57\ T \lg K$$

dacă valoarea lui ΔG (energia liberă) tinde spre zero, reacția devine o reacție de echilibru. La temperaturi prea mari, în afară de tendința de dehidrogenare mai apare și tendința de cracare. Pentru a o elimina, se va lucra la temperaturi mai joase, dar în acest caz va scădea viteza de reacție, și pentru a menține totuși viteza în limite convenabile se recurge la catalizatori.

Reacția de hidrogenare este exotermă, iar calculul valorii efectului termic al reacției se poate face cu ajutorul căldurilor de formare ale reactanților:

ΔH hidrogenare $= \Delta H$ formare amină $- \Delta H$ formare nitril, kcal/mol

ΔH formare $= \Delta H$ ardere $- \Delta H$ produse de ardere

$$C_nH_mN_p \longrightarrow {}_nCO_2 + \frac{{}_mC}{2}H_2O + \frac{{}_pN_2}{2}$$

$-\Delta H$ formare $= -\Delta H$ combinare $- 94{,}05.n - 34{,}16.m$

ΔH formare $CO_2 = -94{,}05$ kcal/mol

ΔH formare $H_2O = -68{,}32$ kcal/mol

ΔH formare $N_2 = 0$

Prezența a două grupări $-C\equiv N$ sau $-NH-$ nu modifică valoarea căldurii de hidrogenare dacă se raportează la prezența numărului de grupe nitril și amino.

Dacă se iau din tabele valorile ΔH formare:

Formula	*ΔH formare, kcal/mol*
CH_3-CN	+ 19,81
$NC-(CH_2)_4-CN$	+ 33,34
$CH_3-CH_2-NH_2$	− 12,24
$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	− 30,57

Pentru reacțiile de hidrogenare a nitrililoı se calculează ΔH hidrogenare.

a) $CH_3CN + 2H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-NH_2$

ΔH hidrogenare $= +19{,}81 + (-12{,}24) = -32{,}05$ kcal/mol

b) $NC-(CH_2)_4-CN + 4H_2 \longrightarrow H_2N-(CH_2)_6-NH_2$

$$\Delta H \text{ hidrogenare} = \frac{-33{,}34 + (-30{,}57)}{2} = -\frac{63{,}91}{2} = -32 \text{ kcal/mol}$$

Se poate considera, de aceea, că efectul termic al hidrogenării nitrililor saturați la amine primare saturate este de $-32{,}05$ kcal/mol (valoare ce rezultă din calculele anterioare), indiferent de numărul de atomi de carbon ai aminei.

Parametrii hidrogenării catalitice

a. Cantitatea de catalizator utilizată la hidrogenarea în fază lichidă poate varia în limite largi de la 0,5 la 10%, dar se alege astfel încît să nu se folosească prea mult catalizator (atunci cînd este scump), dar să se obțină un timp și un randament convenabile de reacție.

b. Temperatura influențează constanta de echilibru a reacției:

$$A + H_2 \underset{+\Delta H}{\overset{-\Delta H}{\rightleftarrows}} B$$

$$K = \frac{[B]}{[A]\,[H_2]}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

Constanta de echilibru scade cu creşterea temperaturii, în timp ce constanta de viteză creşte

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

unde:

A este factorul preexponenţial;
E — energia de activare.

Temperatura trebuie aleasă astfel încît viteza de reacţie să se încadreze în limitele impuse de practica industrială, fără a pătrunde însă în domeniul unde devine preponderentă reacţia de hidrogenare.

În domeniul hidrogenării catalitice, din cauza complexităţii fenomenului, calculele cinetice sînt orientative.

Există anumite legături între natura catalizatorilor şi temperatură. Astfel, metalele nobile, foarte active, se utilizează pînă la 150°C, nichelul între 120 şi 250°C. Creşterea vitezei de hidrogenare nu se supune regulii empirice „viteza de reacţie se dublează prin creşterea temperaturii cu 10°C". Deoarece mărirea vitezei de reacţie necesită creşteri prea mari de temperatură (ceea ce influenţează defavorabil hidrogenarea), trebuie să se recurgă fie la ridicarea presiunii de lucru, fie la creşterea presiunii hidrogenului.

c. Efectul presiunii este important din cauză că reacţiile de hidrogenare se desfăşoară cu contracţie de volum. Variaţia constantei de echilibru cu presiunea se exprimă prin ecuaţia:

$$\frac{d \ln K}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT}$$

În cazul utilizării unor presiuni foarte înalte (25 000 at), apar fenomene noi în urma deformării moleculelor.

d. Tipul de catalizator. Se folosesc aşa, cum s-a mai arătat, atît catalizatori de Ni şi Co schelaţi (piroforici), cît şi catalizatorii activi depuşi pe suport. Aceştia din urmă prezintă avantajul unei tehnici de utilizare şi o manipulare mult mai simple, de aceea ori de cîte ori este posibil a se obţine aceleaşi efecte se recomandă folosirea lor în locul celor schelaţi (ce impun condiţii speciale de obţinere, depozitare, manipulare, dezactivare).

În multe studii privind hidrogenarea nitrililor la amine au fost încercaţi şi derivaţi organometalici sau catalizatori compuşi, care aveau ca metal de bază tot nichelul, foarte activ în reacţia de hidrogenare.

Fără a compara rezultatele experimentelor, este posibil de interpretat că metalele din catalizatorii compuşi sînt fie ele însele catalizatori de hidrogenare, fie joacă rolul unor substanţe cu acţiune sinergetică, mărind activitatea catalizatorului de bază.

Unul dintre experimente a folosit catalizatoru omogen de hidrogenare a nitrililor, şi nu catalizator eterogen, ca în majoritatea produselor existente. Aceşti catalizatori conţinînd Ni sau Co acetilacetonat ori complexul cu Ni sau Co al saliciletilendiaminei, ori Co-*p*-anisidin-azo-*p*-crezolat, s-au dovedit a fi destul de sensibili, fiind distruşi în prezenţa amoniacului, dar deosebit de activi, dînd conversii de 100% la temperaturi de peste 120°C.

Problema obţinerii aminelor grase nesaturate a condus la necesitatea găsirii unor catalizatori cu acţiune selectivă asupra grupei —CN şi lăsînd nemodificate dublele legături din catenele alifatice. Folosind un catalizator preparat din Et_3N şi octanoat de Co, sau din Et_3N şi naftenat de Ni s-au hidrogenat: oleonitril, palmitoleonitril şi linoleonitril la aminele nesaturate corespunzătoare.

Mecanismul formării aminelor a fost studiat mult şi s-au emis diferite teorii. Braun consideră că aminele secundare rezultă din pierderea unei molecule de amoniac din două molecule de amine primare:

$$2RNH_2 \longrightarrow R_2NH + NH_3$$

Aminele secundare mai pot rezulta datorită adiţiei în trepte a hidrogenului la tripla legătură:

$$R-C\equiv N + 2[H] \longrightarrow R-CH=NH + 2[H] \longrightarrow R-CH_2-NH_2$$

Întîi se formează imine, care, fiind derivaţi ai aldehidelor, reacţionează cu aminele primare dînd produşi de condensare (baze Schiff). Acestea se hidrogenează pînă la amine secundare:

$$R-CH=NH + H_2N-CH_2-R \xrightarrow{-NH_3} R-CH=N-CH_2R \xrightarrow{+\,2[H]} R-CH_2-NH-CH_2R$$

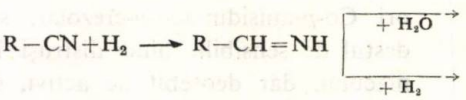
O altă explicaţie posibilă pentru formarea aminelor secundare este generarea unui complex între o moleculă de amină primară şi una de nitril, complex care, pierzînd o moleculă de amoniac, este convertit la amină secundară:

$$R-CN + R-CH_2NH_2 \longrightarrow R-C(=NH)-HN-CH_2R$$

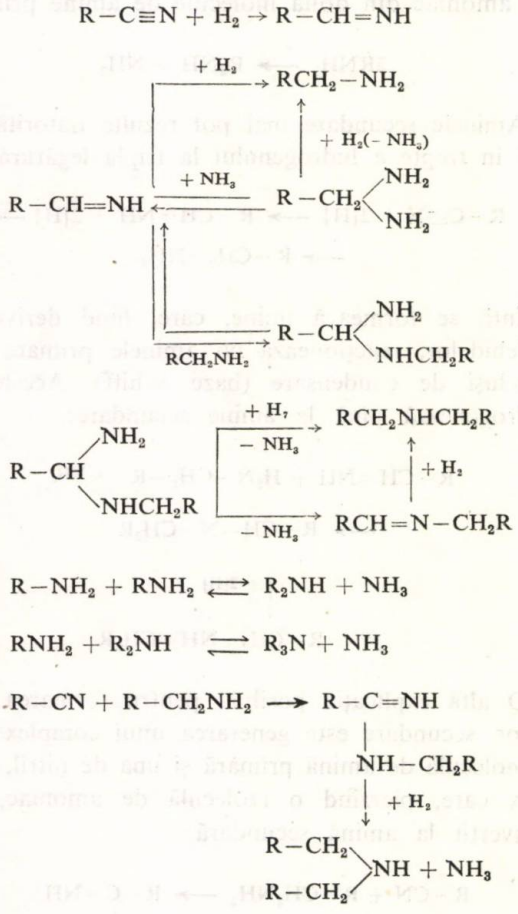
$$R-C(=NH)-HN-CH_2R + 2H_2 \longrightarrow RCH_2NHCH_2R + NH_3$$

O altă explicaţie admisă de mulţi autori este următoarea: nitrilul este transformat prin hidrogenare parţială în imină. Imina reacţionează în parte cu

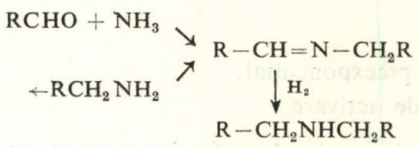
hidrogen, dînd amină primară, şi, în parte, cu apă, dînd aldehidă şi amoniac. Aldehida şi amina formează o bază Schiff, care se reduce la o amină secundară:



În concluzie, pentru a evita formarea aminelor secundare trebuie să se lucreze în absenţa apei. Amoniacul fiind unul din produsele rezultate la formarea aminelor secundare, oricare ar fi mecanismul reacţiei, urmează că dacă în practica hidrogenării nitrililor se lucrează cu o presiune parţială de amoniac, cantitatea de amine secundare scade. Deci, în concluzie, în reacţia de hidrogenare a nitrililor la amine trebuie să se ia în considerare următoarele reacţii posibile:



Prezenţa amoniacului determină deplasarea echilibrului reacţiei în sensul formării intermediarilor, iar un exces din aceştia duce la modificarea echilibrului reacţiei spre formare de imină care va reacţiona pentru a genera amina primară. Totuşi, imina participă şi la reacţia concurentă, care duce la formarea de intermediar capabil să se hidrogeneze la amină secundară. O dată formată, amina secundară ar putea genera amină terţiară fie prin reacţia cu imina, fie prin reacţia cu amina primară.



Studiile experimentale efectuate de diferiţi cercetători din domeniu abordează aspecte privind explicarea mecanismului reacţiei de hidrogenare a nitrililor, dar, mai ales, cele legate de cinetica procesului, cu stabilirea influenţei parametrilor.

Bibliografie

1. ADKINS, H., J. Amer. Chem. Soc., 53, p. 1930, p. 4349
2. ADKINS, H., J. Amer. Chem. Soc., 56, 1932, p. 416
3. ADKINS, H., PAVLIC A., J. Amer. Chem. Soc., 1947, p. 1235
4. ADKINS, H., J. Amer. Chem. Soc., 1955, p. 4599
5. AKSTINAT, M. H., Werkstoffe und Korrosion 21, nr. 4, 1970, p. 273
6. BALEZIN, S. A., Korrozii Metall. Al 3-lea Congres de coroziune, Moscova, 1966, p. 103
7. LUTRINGAUS, A., Angew. Chem., 64, 1952, p. 661
8. HACKERMANN, N., HURD M., ARMAND, P. P., Corrosion 18, nr. 1, 1962, p. 37
9. RALPH POTTS, Brevet S.U.A., 3 163 676 1964,
10. * * * Brevet S.U.A. 2078922, 1937
11. HISIMURA, S., URISHIBARE, J., Bull. Chem. Soc., Japan, 3, 1957, p. 199
12. KIRCK-OTHMER, Technol. Org. Chemistry, 8, 1970, p. 523
13. SCHICK, M., Nonionic Surfactans, cap. 2, 7, Londra, 1967
14. * * * Brevet Anglia 815934, 1959
15. * * * Brevet R.S.C. 111232, 1965
16. ROBINSON, J. S., Corrosion Inhibitors recent Development Data corporation 1979
17. IAKUŞKIN, M. I., Him. Prom., 42, 7, 1966, p. 493
18. NENIŢESCU, C. D., Chimie Organică Ed. VI, Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1966
19. IAKUŞKIN, M. I., GULIANOVA, T. N., Him. Prom., 8, nr. 1, 1962, p. 11
20. IAKUŞKIN, M. I., BACEAROVA, M. E., Him. Prom., 11, 1965, p. 913
21. JOFA, A. Z., Symp. Europeen sur les Inhibitours de Corrosion Ferrara, 1966, p. 93
22. KOZLOV, N. S., STARKOVA, L. M., Izv. V.U.Z.M.V.O., S.S.S.R., Khim. i Teknol., 1971
23. NATHAN, J., Corrosion Inhibitors, S.U.A., 1974
24. RANNEY, W. M., Corrosion Inhibitors — Manufacture and Technology, S.U.A., 1976
25. DRIMUŞ, I., ILIUŢĂ, I., LUPU, A., Rev. Chim. 28, nr. 9, 1977, p. 223
26. * * * Brevet U.R.S.S., 191573, 1967
27. * * * Brevet U.R.S.S., 228695, 1969
28. MAAS W. F., Naphtehensäuren u. Naphtenate Angsburg, 1961
29. PRINTZEER, H., Naphtehensäuren Leipzig, 1963
30. FROST, A. E., MARTELL, A. E., J. Amer. Chem. Soc., 15, 1950, p. 51
31. HARWOOD, H. J., BRAW, P. L., J. Amer. Soc., 17, 1952, p. 1043
32. SHORT, F. W., ELSLAGER, E. F., J. Amer. Chem., 80, 1958, p. 223
33. WACHS, W., WENDENBURG, J., Kolloidz, 156, 1958, p. 35
34. * * * Brevet R.S.R., 50468, 1966

Intrat în redacţie: 29.I.1982.

ONUC COZAR
IOAN ARDELEAN
GHEORGHE ILONCA

Studii RPE și de susceptibilitate magnetică privind unele sticle din sistemul $x(CuO \cdot V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$

C.Z. 666.1; 538.22

Studiile RPE și de susceptibilitate magnetică efectuate asupra unor sticle din sistemul $x(CuO \cdot V_2O_5)$ $(1-x)$ $[2B_2O_3 \cdot K_2O]$, unde $0 \leqslant x \leqslant 50\%$ mol, au indicat faptul că pînă la $x = 20{,}97\%$ mol, ionii metalelor de tranziție (MT) se manifestă ca specii izolate din punct de vedere magnetic, iar peste această concentrație se evidențiază prezența unei interacții magnetice de superschimb între ionii MT, realizată prin intermediul ionilor de oxigen. Aceste interacțiuni se manifestă și între ionii Cu^{2+}—V^{4+}, ducînd la formarea unor perechi mixte de schimb.

The EPR and magnetic susceptibility studies on some glasses from the system $x(CuO \cdot V_2O_5)$ $(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$, where $0 \leqslant x \leqslant 50$ mol %, showed that up to $x = 20.97\%$ mol the ions of the transition metals (TM) behave as magnetically isolated species and over this concentration, the presence of a superexchange magnetic interaction between the TM ions through the oxygen ions is evidentiated. These interactions appear between the ions Cu^{2+}—V^{4+}, too, leading to the formation of several mixed exchange pairs.

Изучение ЭПР и магнитной восприимчивости некоторых стекол системы $x(CuO.V_2O_5)$ $(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$, где $0 \leqslant x \leqslant 50\%$ мол, показало, что до $x = 20{,}97\%$ мол ионы переходных металлов ведут себя как изолированные единицы с магнитной точки зрения, а выше этой концентрации возникает магнитное взвимодействие обмена между ионами переходных металлов посредством ионов кислорода. Это взаимодействие возникает и между ионами Cu^{2+}—V^{4+}, проводя к образованию обменных смешанных пар.

În ultimii ani a crescut considerabil interesul pentru studiul sticlelor oxidice conținînd amestec de ioni ai metalelor de tranziție (MT), datorită formării perechilor mixte de ioni cuplați prin interacțiunea de schimb [1—7], care au influență atît asupra proprietăților electrice, cît și magnetice ale acestora. Studiile de rezonanță paramagnetică electronică (RPE) efectuate de Bogomolova și colab. [5—7] asupra unor sticle pe bază de V_2O_5, V_2O_5—P_2O_5 și P_2O_5—WO_3 conținînd CuO, au demonstrat că în aceste sticle se formează perechi de ioni Cu^{2+}—V^{4+} și Cu^{2+}—W^{5+} cuplați prin interacțiunea de superschimb magnetic, numite perechi mixte de schimb. Efectele formării perechilor mixte de ioni MT asupra proprietăților electrice ale unor sticle oxidice sînt studiate în lucrările [5, 7].

În lucrare vor fi prezentate rezultatele obținute prin măsurători RPE și de susceptibilitate magnetică asupra interacțiunilor dintre ionii Cu^{2+} și V^{4+}, precum și influența acestora asupra proprietăților magnetice în funcție de concentrația ionilor MT în sticle din sistemul $x(CuO \cdot V_2O_5)$ $(1-x)$ $[2B_2O_3 \cdot K_2O]$, unde $0 \leqslant x \leqslant 50\%$ mol.

Dr. fiz. ONUC COZAR, dr. fiz. IOAN ARDELEAN și dr. fiz. GHEORGHE ILONCA, Universitatea „Babeș Bolyai"—Cluj-Napoca. Facultatea de fizică.

Partea experimentală

Pentru studiul interacțiunii ionilor Cu^{2+} și V^{4+} prin RPE și susceptibilitate magnetică s-a ales o matrice din sistemul B_2O_3—K_2O, care formează sticle transparente într-un domeniu larg de concentrații [8]. Au fost studiate sticlele din sistemul $x(CuO \cdot V_2O_5)$ $(1-x)$ $[2B_2O_3 \cdot K_2O]$, menținînd raportul B_2O_3/K_2O constant, prin urmare păstrînd structura matricei nemodificată.

În acest sens, inițial s-a preparat matricea de sticlă $2B_2O_3 \cdot K_2O$ prin amestecarea componenților H_3BO_3 și K_2CO_3 de puritate p.a. și topirea amestecului într-un creuzet de sintercorund, folosind tehnica descrisă în lucrarea [9]. După răcire, matricea a fost mojarată și amestecată cu proporții corespunzătoare de $CuO \cdot V_2O_5$. Amestecurile formate au fost topite și menținute la temperatura de echilibru de 1 150°C timp de o oră, în aer. Răcirea sticlelor s-a efectuat prin turnarea topiturii pe o placă de oțel inoxidabil aflată la temperatura camerei.

Măsurătorile RPE s-au efectuat în banda X, folosind o instalație-standard JEOL-JES-3B, la temperatura camerei. Masa tuturor probelor studiate a fost de 100 mg. Cele de susceptibilitate magnetică s-au efectuat cu o balanță magnetică de tip Faraday, în domeniul de temperatură 80—300 K.

Rezultate şi discuţii

1. *Măsurători RPE*

Spectrele RPE obţinute la temperatura camerei (fig. 1) pentru sticle cu $x \leqslant 6{,}44\%$ mol sînt tipice ionilor de Cu^{2+} izolaţi, în simetrie axială [9, 10]. Ele prezintă rezolvate cele patru linii de structură hiperfină ($I_{Cu} = 3/2$) atît în banda paralelă ($g_{||}$), cît şi în cea perpendiculară ($g_{\perp}$).

Odată cu creşterea conţinutului de ioni MT ($x > 20{,}97\%$ mol) se observă dispariţia structurii hiperfine din banda perpendiculară şi apariţia în regiunea $g \simeq 2$ a unei linii largi, caracteristică ionilor metalici asociaţi [7, 11]. De asemenea, tot pentru $x > 20{,}97\%$ mol, apare rezolvată şi structura hiperfină datorată ionilor V^{4+}, aceasta fiind însă acoperită în mare parte de cea a ionilor Cu^{2+}. Distanţa dintre liniile hiperfine date de ionii V^{4+} este de 69,6 G, care comparată cu constantele de structură hiperfină ale unor complecşi de vanadil [12, 13] arată că acestea aparţin absorbţiei perpendiculare.

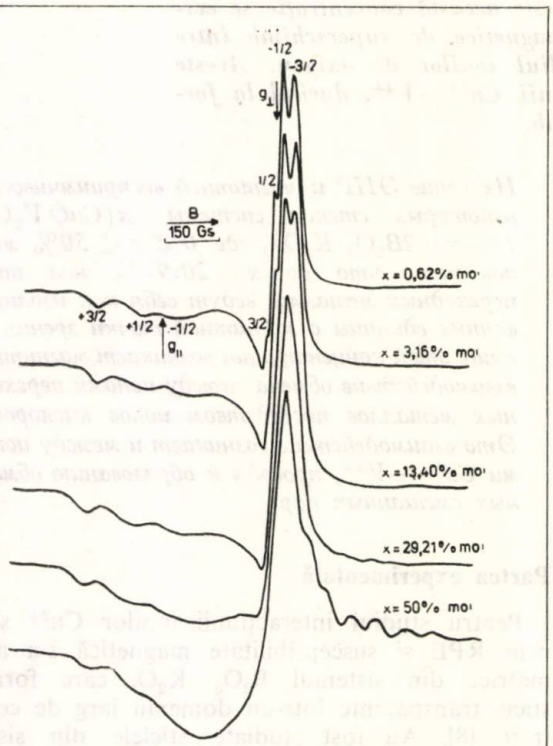


Fig. 1. Spectrele RPE ale unor sticle din sistemul $x(CuO.V_2O_5)$ $(1-x)[2B_2O_3.K_2O]$, la temperatura camerei.

Parametrii RPE ($g_{||}$, $g_{\perp}$, $A_{||}$, $A_{\perp}$) obţinuţi din aceste spectre pentru ionii Cu^{2+} sînt daţi în tabelul 1. Deoarece $g_{||} > g_{\perp} > 2{,}002$, se poate considera că starea fundamentală pentru electronul paramagnetic este orbitalul $d_{x^2-y^2}$, ionii Cu^{2+} fiind dispuşi în stări avînd simetria octaedrică distorsionată (D_{4h}) alungită pe direcţia Oz [14]. Această configuraţie satisface condiţia pentru aplicarea analizei prin metoda orbitalilor moleculari dezvoltată de Maki şi McGarvey [15], modificată apoi de Kivelson şi Neiman [16]. Gradul de covalenţă al legăturilor σ şi π din planul xOy, precum şi π în afara planului xOy realizate între ionul central Cu^{2+} şi atomii liganzi de oxigen în cadrul octaedrului distorsionat $Cu^{2+}O_6$ este dat de coeficienţii α^2, β^2 şi δ^2, care pot fi calculaţi cu ajutorul parametrilor RPE, folosind ecuaţiile date în lucrările [15, 16]. Aceste ecuaţii conţin termenii ΔE_{xy} şi ΔE_{xz}, care reprezintă energiile de tranziţie între stările $B_{2g} \rightarrow B_{1g}$ şi respectiv, $E_g \rightarrow B_{1g}$. Pentru ionii Cu^{2+}, în sticle $3ONa_2O-7OB_2O_3$ cele două tranziţii au fost observate la 12 600 cm^{-1}, respectiv 16 600 cm^{-1} [17]. Considerînd aceste valori pentru ΔE_{xy} şi ΔE_{xz} ca plauzibile şi în cazul sticlelor studiate, s-au obţinut pentru α^2, β^2 şi δ^2 valorile date în tabelul 1. Acestea indică un grad ridicat de covalenţă atît pentru legătura de tip σ, cît şi cele de tip π.

Se constată, de asemenea, că practic atît valorile parametrilor RPE, cît şi ale coeficienţilor MO rămîn constante odată cu creşterea concentraţiei de ioni MT în aceste sticle, ceea ce indică faptul că simetria locală a stărilor în care se află ionii Cu^{2+} rămîne aceeaşi. Totodată, ionii Cu^{2+} se manifestă predominant ca specii izolate, distribuite aleator, chiar şi la concentraţii mari de ioni MT ($x > 20{,}97\%$ mol), unde mai apar încă rezolvate liniile de structură hiperfină din banda paralelă (fig. 1). Acest lucru se explică prin faptul că numărul de ioni V^{4+} nu creşte proporţional cu x, cea mai mare parte din ionii de vanadiu rămînînd în starea V^{5+}, asigurînd astfel o diluţie magnetică suficientă chiar la concentraţii mari de ioni MT. La concentraţii mici, $x < 20{,}97\%$ mol, ionii V^{4+} sînt atît de puţini încît nu dau linii

Tabelul 1

VALORILE PARAMETRILOR RPE ŞI COEFICIENŢII MO PENTRU STICLE DIN SISTEMUL $x(CuO.V_2O_5)$ $(1-x)$ $[2B_2O_3.K_2O]$

Nr.	x, % mol	$g_{||}$	$g_{\perp}$	$A_{||}$ [10^{-4} cm^{-1}]	$A_{\perp}$ [10^{-4} cm^{-1}]	α^2	β^2	δ^2
1	0,31	2,278	2,046	138,2	27,3	0,72	0,73	0,61
2	0,62	2,277	2,051	138,2	27,3	0,72	0,73	0,68
3	1,88	2,278	2,045	137,3	27,4	0,72	0,73	0,60
4	3,16	2,278	2,044	142,3	27,4	0,73	0,72	0,58
5	6,44	2,274	2,045	142,1	27,4	0,73	0,71	0,62
6	13,40	2,270	2,047	136,7	27,4	0,71	0,72	0,63
7	20,97	2,266	2,046	141,6	27,4	0,72	0,70	0,61
8	29,21	2,266	2,046	141,6	27,4	0,72	0,70	0,61
9	38,24	2,270	2,044	141,8	—	0,72	0,71	0,58
10	50	2,273	2,044	142,0	—	0,72	0,71	0,58

RPE observabile. Abia la concentrații mari, $x > 20{,}97\%$ mol, se formează un număr suficient de ioni V^{4+}, din care o parte se manifestă ca specii izolate, iar ceilalți formează împreună cu ionii Cu^{2+} perechi mixte de ioni $Cu^{2+}-V^{4+}$, cuplați prin interacțiunea de schimb. Prezența acestora se reflectă în spectrele RPE prin dispariția structurii hiperfine din banda perpendiculară și lărgirea liniei RPE în regiunea $g \simeq 2$, fapt semnalat și în lucrările [6, 7].

2. *Măsurători de susceptibilitate magnetică*

Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru unele sticle din sistemul $x(CuO \cdot V_2O_5)\ (1-x)\ [2B_2O_3 \cdot K_2O]$ este redată în figura 2. Pentru sticle cu $x \leqslant 20{,}97\%$ mol inversul susceptibilității magnetice urmează legea de tip Curie:

$$x = \frac{C}{T} \qquad (1)$$

unde C reprezintă constanta Curie. Aceasta sugerează faptul că în sticlele cu $x \leqslant 20{,}97\%$ mol ionii MT sînt izolați din punct de vedere magnetic. Astfel, se poate considera că acești ioni sînt distribuiți aleator în matricea de sticlă, fiind situați la distanțe care nu permit realizarea interacțiunii magnetice de superschimb prin intermediul ionilor de oxigen.

Pentru concentrații $x > 20{,}97\%$ mol, inversul susceptibilității magnetice urmează o lege de tip Curie-Weiss:

$$x = \frac{C}{T - \theta p} \qquad (2)$$

cu temperatura Curie paramagnetică, θp, negativă. Pentru aceste concentrații, datele privind susceptibilitatea magnetică indică faptul că ionii MT participă la interacțiunea de superschimb, realizîndu-se un cuplaj antiferomagnetic. Avînd în vedere faptul că structura sticlelor este dezordonată, ordinea antiferomagnetică se realizează doar local și poate fi de tipul mictomagnetic [18] sau speromagnetic [19],

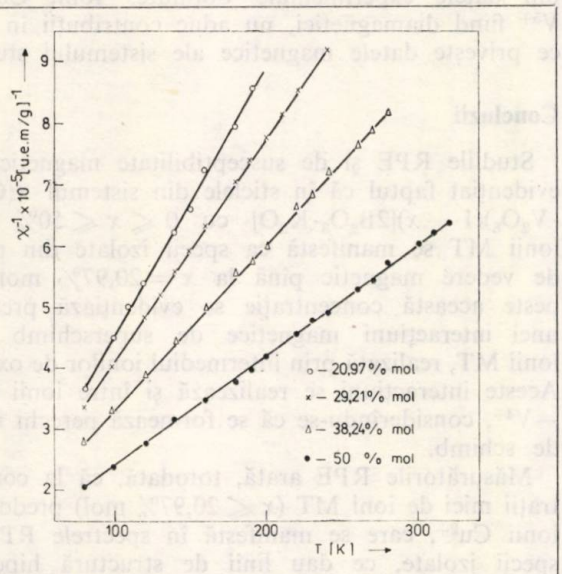


Fig. 2. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru unele sticle din sistemul $x(CuO.V_2O_5)\ (1-x)[2B_2O_3.K_2O]$.

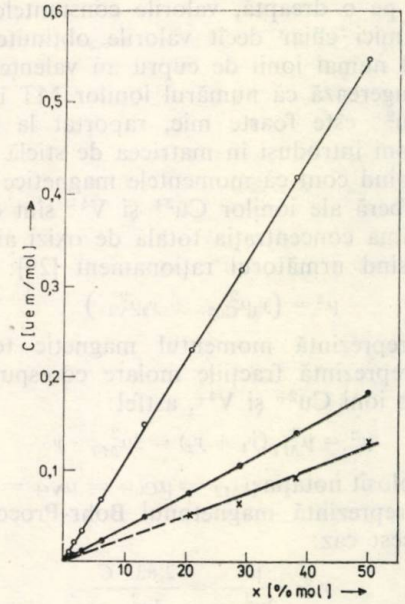


Fig. 3. Dependența de compoziție a constantelor Curie:

x — rezultate experimentale; *o* — rezultate teoretice pentru cazul cînd toți ionii de vanadiu și cupru sînt în stările de valență Cu^{2+} și V^{4+}; ● — rezultate teoretice pentru cazul cînd numai ionii de cupru sînt în stare de valență Cu^{2+}.

caracteristice pentru materialele vitroase. Posibilitatea apariției cuplajului antiferomagnetic prin interacțiunea de superschimb a fost stabilită teoretic [20—22] și pusă în evidență experimental pentru o serie de sticle oxidice cu ioni MT [23—28].

Valorile temperaturilor Curie paramagnetice pentru sticle cu $x > 20{,}97\%$ mol sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR CURIE, ALE TEMPERATURILOR CURIE PARAMAGNETICE ȘI FRACȚIA MOLARĂ DE OXIZI MT CARE CONȚINE IONII Cu^{2+} ȘI V^{4+} (y, % mol)

x, % mol	C_M, u.e.m/mol	θp, K	y, % mol
20,97	0,0530	0	4,8
29,21	0,0635	−13	5,7
38,24	0,0859	−22	7,7
50	0,1455	−33	13,1

Valoarea absolută a temperaturii Curie paramagnetice crește odată cu creșterea lui x pentru sticle cu $x > 20{,}97\%$ mol. Creșterea valorilor constantei Curie (C) și ale temperaturilor θp (tabelul 2), sugerează faptul că numărul ionilor MT magnetici crește cu creșterea concentrației. Aceasta duce la creșterea integralei de schimb și, prin urmare, la creșterea interacțiunilor magnetice din sistem [23].

Dependența de compoziție a constantelor Curie (C) este reprezentată în figura 3. Pentru comparație, în această figură s-au reprezentat valorile constantelor Curie în cazul cînd toți ionii MT din probe au valențele V^{4+}, Cu^{2+} și pentru cazul cînd toți ionii de cupru sînt în starea Cu^{2+}, iar ionii de vanadiu sînt în starea V^{5+}. Din comparația rezultatelor experimentale cu

cele calculate rezultă că, deşi punctele experimentale se aşează pe o dreaptă, valorile constantelor Curie sînt mai mici chiar decît valorile obţinute pentru cazul cînd numai ionii de cupru au valenţele Cu^{2+}. Aceasta sugerează că numărul ionilor MT în stările V^{4+} şi Cu^{2+} este foarte mic, raportat la numărul total de ioni introduşi în matricea de sticlă diamagnetică. Ţinînd cont că momentele magnetice atomice în stare liberă ale ionilor Cu^{2+} şi V^{4+} sînt egale, se poate estima concentraţia totală de oxizi ai acestor ioni, folosind următorul raţionament [29]:

$$\mu^2 = \left(y_1\mu^2_{Cu^{2+}} + y_2\mu^2_{V^{4+}}\right) \quad (3)$$

unde μ reprezintă momentul magnetic total, iar y_1 şi y_2 reprezintă fracţiile molare corespunzătoare oxizilor de ioni Cu^{2+} şi V^{4+}, astfel:

$$\mu^2 = \mu^2_{MT}(y_1 + y_2) = 3\mu^2_{MT} \cdot y \quad (4)$$

Aici s-a folosit notaţia $\mu_{MT} = \mu_{Cu^{2+}} = \mu_{V^{4+}} = 1{,}73\ \mu_B$, unde μ_B reprezintă magnetonul Bohr-Procopiu [30, 31]. În acest caz:

$$y = \frac{\mu^2}{3\mu^2_{MT}} = \frac{2{,}83^2 \cdot C}{3\mu^2_{MT}} \quad (5)$$

unde C este constanta Curie determinată experimental.

În tabelul 2 sînt redate valorile obţinute pentru proporţia totală de oxizi cu ioni Cu^{2+} şi V^{4+}. Se constată că aceasta este mică în raport cu cantitatea totală de CuO şi V_2O_5 introduşi în matricea de sticlă. Dependenţa constantelor Curie determinate experimental de fracţia molară a oxizilor care conţin ioni Cu^{2+} şi V^{4+}, obţinută din măsurătorile magnetice, este redată în figura 4. Se constată că valorile constantelor Curie cresc proporţional cu numărul ionilor MT şi dreapta obţinută trece prin origine, rezultat care este în acord cu relaţia [32]:

$$c = \frac{N\mu_B^2}{3k} g^2 j(j+1) = \frac{N\mu^2_{ef}}{3k} \quad (6)$$

unde:

N reprezintă numărul de ioni MT din unitatea de volum;
k — constanta Boltzman;
g — factorul Landé;
j — numărul cuantic total.

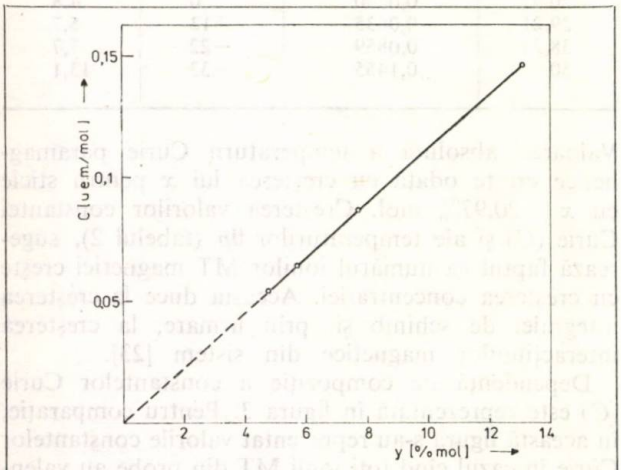


Fig. 4. Dependenţa constantelor Curie de fracţia molară a $CuO.V_2O_4$ în sticle din sistemul $x(CuO.V_2O_5)\cdot(1-x)[2B_2O_3.K_2O]$.

Acest rezultat este în concordanţă cu datele obţinute din măsurătorile RPE (fig. 1), conform cărora în sticlele cu $x \leqslant 20{,}97\%$ mol predomină ionii Cu^{2+}, iar pentru concentraţii $x > 20{,}97\%$ mol se pune în evidenţă şi prezenţa ionilor V^{4+}. Creşterea concentraţiei de ioni MT duce, totodată, la lărgirea liniei din regiunea absorbţiei perpendiculare ($g_\perp$), ceea ce semnifică apariţia interacţiunilor dipolare între ionii magnetici MT.

În cazul sistemului de sticle $xCuO \cdot (1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$ s-a evidenţiat faptul că se formează sticle omogene pînă la 15% mol CuO, ionii de cupru fiind în starea Cu^{2+}, manifestîndu-se ca specii izolate din punct de vedere magnetic pînă la 10% mol CuO [9]. Spre deosebire de acestea, în cazul sticlelor de faţă, interacţiunea magnetică dintre ionii MT se manifestă pentru $y > 4{,}8\%$ mol, deci o proporţie mai mică decît în sticlele ce conţin numai ioni Cu^{2+} [9]. Avînd în vedere acest fapt, se poate admite că prezenţa interacţiunilor magnetice la aceste concentraţii se datoreşte formării perechilor mixte de ioni Cu^{2+}—V^{4+} cuplaţi prin interacţiunea de superschimb. Ţinînd cont de faptul că ionii MT în sistemul de sticle $x(CuO \cdot V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$ sînt izolaţi pînă la $x = 20{,}97\%$ mol şi avînd în vedere rezultatele obţinute din măsurătorile RPE, conform cărora ionii Cu^{2+} sînt predominanţi, rezultă că la aceste concentraţii V_2O_5 se înglobează în matricea de sticlă ducînd la creşterea distanţelor dintre ionii Cu^{2+} şi, astfel, la creşterea limitei de compoziţie chimică de la care aceşti ioni pot interacţiona din punct de vedere magnetic.

Din măsurătorile magnetice rezultă că ionii MT în sistemul de sticle $x(CuO \cdot V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O)]$ sînt în stările de valenţă V^{4+}, V^{5+}, Cu^{+} şi Cu^{2+}. Deşi nu se exclude prezenţa ionilor de vanadiu în stări de valenţă inferioare, aceştia ar duce la creşterea constantelor Curie, întrucît momentele lor magnetice în stare liberă sînt mult mai mari ($\mu_{V^{3+}} = 2{,}83\mu_B$, $\mu_{V^{2+}} = 3{,}87\ \mu_B$) [30, 31] în comparaţie cu ale ionilor Cu^{2+} şi V^{4+}, ceea ce nu rezultă din datele experimentale obţinute. Ionii Cu^{+} şi V^{5+} fiind diamagnetici, nu aduc contribuţii în ceea ce priveşte datele magnetice ale sistemului studiat.

Concluzii

Studiile RPE şi de susceptibilitate magnetică au evidenţiat faptul că în sticlele din sistemul $x(CuO \cdot V_2O_5)(1-x)[2B_2O_3 \cdot K_2O]$ cu $0 \leqslant x \leqslant 50\%$ mol, ionii MT se manifestă ca specii izolate din punct de vedere magnetic pînă la $x = 20{,}97\%$ mol, iar peste această concentraţie se evidenţiază prezenţa unei interacţiuni magnetice de superschimb între ionii MT, realizată prin intermediul ionilor de oxigen. Aceste interacţiuni se realizează şi între ionii Cu^{2+}—V^{4+}, considerîndu-se că se formează perechi mixte de schimb.

Măsurătorile RPE arată, totodată, că la concentraţii mici de ioni MT ($x \leqslant 20{,}97\%$ mol) predomină ionii Cu^{2+}, care se manifestă în spectrele RPE ca specii izolate, ce dau linii de structură hiperfină bine rezolvate atît în banda paralelă, cît şi în cea perpendiculară. La aceste concentraţii, V_2O_5 se înglobează în matricea de sticlă ducînd la creşterea

distanţelor dintre ionii Cu^{2+} şi, astfel, la creşterea limitei de concentraţie de la care aceşti ioni pot interacţiona din punct de vedere magnetic.

La concentraţii $x > 20{,}97\%$ mol, în spectrele RPE pe lîngă ionii Cu^{2+} se manifestă şi ionii V^{4+}, a căror pondere creşte odată cu creşterea lui x. Rezultatele obţinute indică, însă, o creştere lentă a raportului V^{4+}/V^{5+} cu creşterea lui x.

Bibliografie

1. LYNCH, G. F. şi SAYER, M., J. Phys. C, **6**, 1973, p. 3 661.
2. SAYER, M. şi LYNCH, G. F., J. Phys. C, **6**, 1973, p. 3 774.
3. BOGOMOLOVA, L. D., DOLGOLENKO, T. F., LAZUKIN, V. N. şi FILATOVA, I. V. Fiz. Tv. Tela, **15**, 1973, p. 3 713.
4. BANDYOPADHYAY, A. K. şi ISARD, J. O., J. Phys. D, **10**, 1977, p. L 99.
5. BOGOMOLOVA, L. D., J. Non-Crystalline Solids, **30**, 1979, p. 379.
6. BOGOMOLOVA, L. D., GLASSOVA, M. P. şi SHMUCLER, V. A., Phys. Khim. Stecla, **5**, 1979, p. 26.
7. BOGOMOLOVA, L. D. şi GLASSOVA, M. P., J. Non-Crystalline Solids, **37**, 1980, p. 423.
8. WONG, J. şi ANGELL, C. A., Glass-Structure by Spectroscopy, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1976, p. 681.
9. COZAR, O., ARDELEAN, I. şi COLDEA, M., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Physica, **25**, 1980, p. 52.
10. HOSONO, H., KAWAZOE, H. şi KANAZAWA, T., J. Non-Crystalline Solids **34**, 1979, p. 339.
11. FUJIWARA, S., KATSUMATA, S. şi SEKI, T., J. Phys. Chem., **71**, 1967, p. 115.
12. TEH FU YEN (Ed.), Electron Spin Resonance of Metal Complexes, Adam Hilger LTD, London, 1969, p. 118.
13. KIVELSON, D. şi LEE, S. K., J. Chem. Phys., **41**, 1964, p. 1 896.
14. BLEANEY, B., BOWERS, K. D. şi PRYCE, M. H. L., Proc. Roy. Soc. (London), A **228**, 1955, p. 116.
15. MAKI, A. H. şi McGARVEY, B. R., J. Chem. Phys., **29**, 1958, p. 31.
16. KIVELSON, D. şi NEIMAN, R., J. Chem. Phys., **35**, 1961, p. 149.
17. BANDYOPADHYAY, A. K., J. Mater. Sci., **15**, 1980, p. 1 605.
18. BECK, P. A., Met. Trans. **2**, 1971, p. 2 015.
19. COEY, J. M. D., J. Phys., **35**, 1974, p. C 6—89.
20. SIMPSON, A. W., Phys. Stat. Sol., **40**, 1970, p. 207.
21. KOBE, S. şi HANDRICH, K., Phys. Stat. Sol., **42**, 1970, p. K 69.
22. HASEGAWA, R., Phys. Stat. Sol., b **44**, 1971, p. 613.
23. FRIEBELE, E. J., KOON, N. C., WILSON, L. K. şi KINSER, D. L., J. Amer. Ceram. Soc., **57**, 1974, p. 237.
24. ARDELEAN, I., BURZO, E. şi POP, I., Solid State Commun., **23**, 1977, p. 211.
25. BURZO, E. şi ARDELEAN, I., J. Phys. Chem. Glasses, **20**, 1979, p. 115.
26. BURZO, E., ARDELEAN, I. şi URSU, I., J. Mat. Sci., **15**, 1980, p. 581.
27. ARDELEAN, I. şi BURZO, E., Physical Properties of B_2O_3—PbO—Fe_2O_3 and B_2O_3—PbO—GeO_2—Fe_2O_3 Glasses, Ed. Univ. „Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca, 1980, p. 57.
28. ARDELEAN, I., ILONCA, GH., PETEANU, M. şi POP, D., Solid State Commun, **33**, 1980, p. 653.
29. COLDEA, M., POP, I. şi GIURGIU, A., Studia Univ. „Babeş-Bolyai" Physica, **22**, 1977, p. 57.
30. BURZO, E., Fizica fenomenelor magnetice, **1**, Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti, 1979, p. 241.
31. MULAY, L. M., Magnetic Susceptibility, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, London, 1963, p. 1 773.
32. CECERNIKOV, B. I., Magnitnye Izmerenia, Izd. Mosc. Univ., 1963, p. 85.

Intrat în redacţie: 10. XII. 1981

recenzii

* * * Preprints of the Symposium on Functional Polymers. (**Textele comunicărilor Simpozionului asupra polimerilor funcţionali**). Kumming, China, 11—15 September 1981, Feng Xinde (Voong Sing Tuh) Ho Bing Lin (Ho Ping Lum), Lin Hui (editors), Beyjing, Polymer Division of the Chinese Chemical Society, 1981, XII + p R. 1 — R. 24 + p. 210.

În ultimele două decenii, cercetarea în domeniul polimerilor funcţionali, numiţi şi polimeri reactivi, a înregistrat o dezvoltare rapidă, ca rezultat al unor eforturi ştiinţifice şi tehnologice susţinute. Acest volum este un exemplu al acestor eforturi.

Cartea conţine textele comunicărilor care s-au prezentat la Simpozionul de polimeri funcţionali, organizat de Divizia Societăţii chineze de chimie, în luna sept. 1981, în localitatea Kumming din R. P. Chineză.

Specialiştii din domeniul chimiei macromoleculare din China cercetează activ, de mai mult timp, sinteza, caracterizarea şi aplicaţiile polimerilor funcţionali.

Volumul debutează cu conferinţele plenare, în care s-au tratat: progresele recente în domeniul polimerilor funcţionali (O. Vogl) sau al polimerilor biomedicali (R. A. Holpern), dezvoltări recente în sinteza şi utilizările polimerilor reticulaţi funcţionali (R. Kunin), polimerizarea monomerilor vinilici cu compuşi metilici macromoleculari (K. Takemoto), fototransformările polimerilor (J. R. Rabek).

Prima parte a lucrării este dedicată polimerilor cu aplicaţii bio-medicale; principalele contribuţii în acest domeniu sînt: utilizarea poliuretanilor ca biomateriale anti-trombogenice, de exemplu, grefarea acestora cu monomeri solubili în apă, proprietăţile lor mecanice sau studii de morfologie cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj sau tehnici FSCA (4 lucrări) copolimerizarea grefată a colagenului (2 lucrări), sinteza bloc-copolimerilor pe bază de 2-caprolactonă şi lactide pentru materiale de implant biodegradabile; polimeri chimioterapeutici sau cu eliberare retardată, care conţin aspirină sau norgestronă (2 lucrări) polimeri ce conţin grupe active de: 5-fluorouracil, 2-tiouracil, 6-metil-2-tiouracil sau alte baze care conţin uracil (6 lucrări); adsorbanţi macromoleculari pentru hemoperfuzie (o lucrare); sinteza leuciuenkefalinelor cu ajutorul tehnicilor Merrifield (o lucrare) şi, în sfîrşit, o lucrare privitoare la activitatea anticoagulantă a poli-sulfoalchilmetacrilaţilor).

Partea a doua a lucrării priveşte domeniul răşinilor schimbătoare de ioni sau adsorbante. Lucrările sînt axate pe următoarele subiecte:

— Sinteza unor noi tipuri de răşini schimbătoare de cationi sau anioni (3 lucrări); noi răşini chelatice purtătoare de grupări polialchilenpoliamine ditiocarbaxilice, tiocianice şi dibenzo-18-cicloeter, amidoximice, etilendiaminice, aminocarboxilice, diazoniu şi ditiocarbamice (10 lucrări), cinetica separării de faze în timpul copolimerizării stirenului cu divinilbenzenul şi formarea răşinilor supermacroporoase (3 lucrări); obţinerea carburilor adsorbante prin piroliza polimerilor reticulaţi (o lucrare) şi, în sfîrşit, două contribuţii privind membranele sintetice, şi anume: fibre capilare şi membrane plane din poliamide.

În partea a treia se prezintă contribuţiile din domeniul catalizatorilor pe suport macromolecular.

Majoritatea lucrărilor descriu catalizatorii de paladiu sau platină legate la diverse suporturi pe bază de polimeri, pentru reacţii de hidrogenări (10 lucrări); pentru polimerizarea acrilonitrilului (o lucrare) sau pentru reacţii de hidroxilare (o lucrare), complecşi ai metalelor din clasa pămînturilor rare imobilizaţi pe polimeri pentru cataliză în polimerizarea stereospecifică, complecşi ai metalelor tranziţionale pentru reacţiile de cuplare prin adiţie (2 lucrări), compuşi de incluziune coordinativă ai Mo macromoleculari pentru fixarea azotului, complecşi de incluziune ai carbonililor de cobalt pentru cataliza reacţiilor de hidroformilare (2 lucrări) şi, în sfîrşit, o lucrare privitoare la utilizarea catalizatorilor macromoleculari ce conţin grupări tetraalchilamoniu pentru descompunerea acidului triclor-acetic.

În parte a patra sînt înfăţişate rezultatele privitoare la polimerii fotosensibili.

În şase lucrări sînt tratate sinteza şi caracterizarea poli(metilizopropilcetonelor), poli(olefinsulfonelor), esterilor cinamici ai răşinilor epoxidice, copolimerilor bromurii de vinil, poli(vinilcarbazolului) utilizaţi ca materiale fotolitografice sau fotosensibile de diverse radiaţii.

Două lucrări descriu rezultatele obţinute în procesul de fotopolimerizare, iar următoarea lucrare prezintă un studiu prin fluorescenţă al procesului de hidroliză a aspirinei macromoleculare.

Lucrările următoare raportează efectul lanţului macromolecular asupra comportării fotofizice a unor sisteme de hidrocarburi aromatice — amine, o nouă metodă de fluorescenţă pentru determinarea grupărilor aminice terţiare din polimeri, sinteza nitroxililor macromoleculari catalizată cu inhibitori ai proceselor de polimerizare şi, în sfîrşit, studiul fotoconducţiei polietilen-2,6-nephtalatului.

Volumul poate servi ca o sursă de informare ştiinţifică valoroasă pentru cei care urmăresc realizările recente din domeniul polimerilor funcţionali, şi în acelaşi timp, oferă o imagine cuprinzătoare asupra realizărilor cercetătorilor chinezi din domeniul ştiinţei polimerilor din acest modern domeniu de cercetare.

A. CARPOV

TUDOR D. IONESCU
IOAN DAN POPESCU
ANA ZAHARIA
GHEORGHE SURPĂȚEANU
MIRCEA CONSTANTINESCU

Studiu teoretic și experimental privind reacția dintre clorura de fosfonitril trimeră și amoniac

C.Z. 547.239.2:546.171.1

Lucrarea prezintă un studiu teoretic al mecanismului de substituție a atomilor de clor din trimerul ciclic al clorurii de fosfonitril, cu amoniac. În cadrul studiului realizat pe baza teoriei orbitalilor moleculari de frontieră, utilizînd metoda CNDO/SW/2, se calculează energia orbitalilor moleculari, sarcinile atomice totale și coeficienții orbitalilor atomici ai atomilor ce iau parte la reacțiile de substituție. Fiind privit ca un argument suplimentar în favoarea mecanismului de substituție nongeminal, studiul este completat de experimentele legate de sinteza derivaților total substituiți, utilizînd amoniac lichid și gazos.

The paper presents a theoretical study of the mechanism of substitution of the chlorine atoms from the cyclic phosphonitrile chloride trimer with ammonia. The study is based on the theory of molecular orbitals, calculating, by using the CNDO/SW/2 method, the energies of the molecular orbitals, the total atom loads and the atomic orbital coefficients of the atoms taking part in the substitution reactions. Being regarded as an additional argument in favour of the nongeminal substitution mechanism, the study is completed by the synthesis of the totally substituted derivatives, using both liquid and gaseous ammonia.

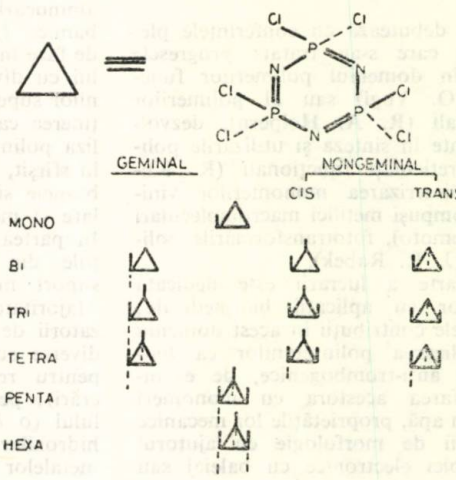
Настоящая работа содержит теоретическое исследование механизма замещения хлорных атомов из циклического тримера, хлористого фосфонитрила аммиаком. Исследование основывается на теории молекулярных смеженых орбиталей, причём методом CNDO/SW/2 вычисляются энергии молекулярных смежных орбиталей. общие атомные заряды и коэффициенты атомных орбиталей атомов, вовлёченных в реакции замещения. Рассмотренное как дополнительное доказательство в пользу механизма непарного замещения исследование содержит также экспериментальное получение польностью замещенных призводных при использовании как жидкого так и газообразного аммиака.

Amoniacul reacționează cu halociclofosfazenele, dînd compuși de substituție totală sau parțială a atomilor de halogen cu grupări amino.

Derivatul hexakisaminociclotrifosfazenic prezintă o importanță deosebită, datorită posibilei sale utilizări în calitate de fertilizant [1—4].

În funcție de condițiile experimentale (temperatură, presiune, timp) și de raportul de combinare dintre reactanți, se pot obține produse cu grade de substituție diferite.

Substituția succesivă a atomilor de clor cu grupări NH_2 poate decurge printr-un mecanism geminal sau nongeminal:



Prof. dr. doc. ing. TUDOR D. IONESCU și dr. ing. ANA ZAHARIA, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. ing. IOAN DAN POPESCU, Institutul de cercetări textile — București.
Dr. chim. GHEORGHE SURPĂȚEANU, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.
Chim. MIRCEA CONSTANTINESCU, Centrul de calcul al Universității „Al. I. Cuza" — Iasi.

Literatura de specialitate conține diverse opinii privind mecanismul reacției de substituție. Unii autori consideră ca probabil mecanismul geminal, [6,7], în timp ce alții apreciază ca fiind mai probabil mecanismul de reacție nongeminal [5,8].

Scopul acestei lucrări a fost de a se stabili teoretic natura mecanismului de substituție (geminal sau nongeminal) în reacția dintre clorura de fosfonitril și amoniac.

Ca metodă teoretică de investigație s-a ales teoria orbitalilor moleculari de frontieră [9—12], care are la bază cele trei principii ce guvernează căile de reacție [9]:

1) principiul paralelismului pozițional dintre transferul de sarcină și interschimbarea de legătură;

2) principiul apropierii nivelelor energetice de frontieră;

3) principiul creșterii densității electronice parțiale de frontieră de-a lungul căii de reacție.

Conform principiului apropierii nivelelor energetice de frontieră, orbitalii moleculari de frontieră HOMO (orbitalul molecular dublu ocupat, de energia cea mai înaltă) și LUMO (orbitalul molecular vacant, de energia cea mai joasă) interacționează cel mai puternic.

De subliniat faptul că orbitalii moleculari de frontieră, cunoscuți uneori sub denumirea de orbitali stereodirectori (SOMO), pot indica cu precizie sensul unei interacțiuni chimice. Funcțiile de undă (respectiv coeficienții funcțiilor de undă atomice) de același semn dau o combinație de legătură, în timp ce funcțiile de undă de semne contrare dau o combinație de antilegătură.

În scopul aplicării teoriei orbitalilor moleculari de frontieră la studiul reacției de substituție nucleofilă dintre clorura de fosfonitril și amoniac, s-au calculat energiile orbitalilor moleculari de frontieră, sarcinile atomice totale și coeficienții orbitalilor atomici ai atomilor implicați în reacțiile de substituție.

S-a utilizat metoda de calcul CNDO/SW [13], calculele fiind realizate cu un computer Felix C-256.

Geometria moleculei de clorură de fosfonitril, conform datelor din literatură [5, 14], este prezentată în figura 1.

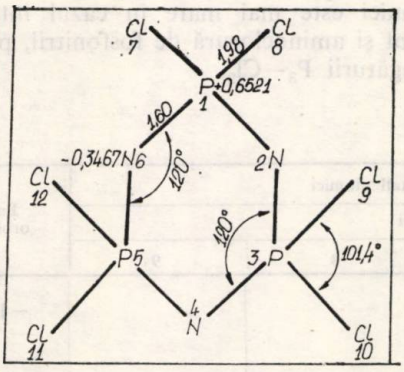


Fig. 1. Geometria și sarcinile atomice totale ale trimerului ciclic de clorură de fosfonitril.

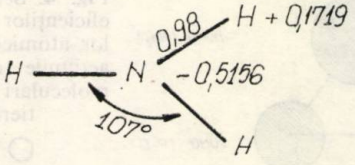


Fig. 2. Geometria și sarcinile atomice totale ale moleculei de amoniac.

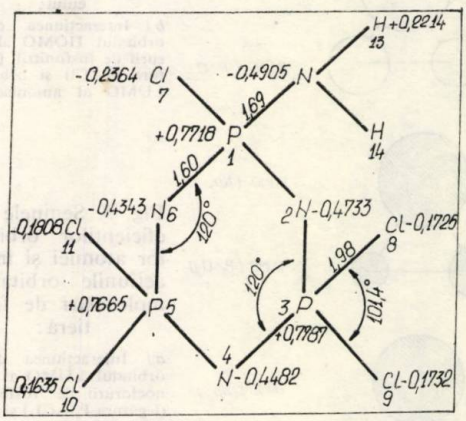


Fig. 3. Geometria și sarcinile atomice totale ale moleculei de clorură de fosfonitril trimere cu o grupare amino.

Unghiurile de valență NPN și PNP sînt la aproximativ 120°. Atomii de Cl legați de fosfor sînt distribuiți simetric în afara heterociclului, cu un unghi Cl-P-Cl de 101,4°.

Molecula de amoniac poate fi reprezentată ca o piramidă triunghiulară, cu unghiuri de valență ale atomului de azot de 107° [15].

Perechea de electroni neparticipanți de pe atomul de azot ocupă un orbital *p* așezat pe axa *o-z*.

Molecula de aminoclorură de fosfonitril are o geometrie asemănătoare moleculei de clorură de fosfonitril, singura deosebire apărînd la unul dintre atomii de fosfor, prin înlocuirea unui atom de clor prin gruparea amino. Distanța legăturii P—N exociclică s-a aproximat prin 1,69 Å.

În figurile 1, 2 și 3 sînt prezentate și sarcinile atomice totale pe toți atomii care compun moleculele respective.

Atomii de fosfor sînt puternic încărcați pozitiv, în timp ce atomii de azot din heterociclu sînt încărcați negativ.

Acest aspect sugerează faptul că nu poate exista un atac nucleofil asupra atomilor de azot din ciclu.

Atomii de clor exociclici, atît în clorura de fosfonitril, cît și în aminoclorura de fosfonitril, au sarcini negative. Cea mai mare valoare a sarcinii negative o are atomul de clor Cl_7 din aminoclorura de fosfonitril (—0,2364 eV). S-ar putea, deci, ca într-o reacție de substituție nucleofilă unimoleculară acest atom să se substituie cel mai ușor, ceea ce ar sugera un mecanism de substituție nucleofil geminal.

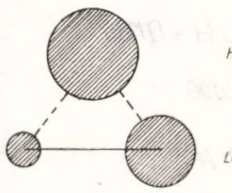


Fig. 4. Semnele coeficienţilor orbitalilor atomici şi interacţiunile orbitalilor moleculari de frontieră:

○ +

● −

a) Interacţiunea dintre orbitalul LUMO al clorurii de fosfonitril şi orbitalul HOMO al amoniacului;

b) Interacţiunea dintre orbitalul HOMO al clorurii de fosfonitril (legătura P—Cl) şi orbitalul LUMO al amoniacului.

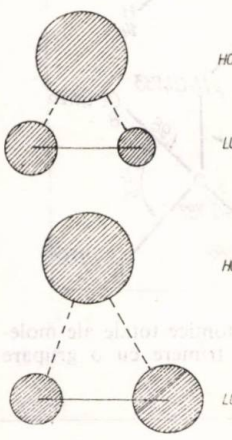


Fig. 5. Semnele coeficienţilor orbitalilor atomici şi interacţiunile orbitalilor moleculari de frontieră:

a) Interacţiunea dintre orbitalul LUMO al aminoclorurii de fosfonitril (legătura $P_1—Cl_7$) şi orbitalul HOMO al amoniacului.

b) Interacţiunea dintre orbitalul LUMO al aminoclorurii de fosfonitril (legătura $P_3—Cl_9$) şi orbitalul HOMO al amoniacului.

În ceea ce priveşte substituţia nucleofilă bimoleculară, s-ar putea imagina două căi de reacţie:

— un atac prin spate asupra atomului de fosfor din ciclu şi desprinderea atomului de clor;

— un atac frontal asupra legăturii P—Cl.

Atacul prin spate este împiedicat de însăşi existenţa heterociclului. Un astfel de atac ar modifica întreaga distribuţie electronică din ciclul fosfazenic, fiind de presupus că un astfel de mecanism pare puţin probabil din punct de vedere energetic.

Mult mai probabil apare atacul frontal asupra legăturii P—Cl.

Calculîndu-se energiile orbitalilor moleculari de frontieră şi coeficienţii orbitalilor atomici ai atomilor implicaţi în ruperea şi formarea legăturilor chimice, s-au obţinut valorile prezentate în tabelul 1.

S-a presupus că atomul de azot atacă legătura P—Cl prin intermediul unui orbital $p(p_z)$ purtător al perechii de electroni neparticipanţi.

Analiza valorilor şi semnelor coeficienţilor orbitalilor atomici prezentaţi în tabelul 1 permite construcţia unor diagrame de corelaţii orbitale.

În cazul atacului atomului de azot asupra legăturii P—Cl din clorura de fosfonitril, sînt posibile, din punct de vedere orbital, două moduri de interacţiune (fig. 4):

a) interacţiunea dintre orbitalul LUMO al clorurii de fosfonitril (legătura P—Cl) şi orbitalul HOMO al amoniacului (perechea de electroni neparticipanţi de la azot);

b) interacţiunea dintre orbitalul HOMO al clorurii de fosfonitril (legătura P—Cl) şi orbitalul LUMO al amoniacului (perechea de electroni neparticipanţi de la atomul de azot).

Avantajată din punct de vedere energetic este interacţiunea 4 a, dată fiind diferenţa mai mică (7,6676 eV) dintre energiile orbitalilor de frontieră implicaţi în interacţiune (tabelul 2). Reacţia este HOMO, controlată în raport cu amoniacul, şi LUMO controlată în raport cu clorura de fosfonitril.

În tabelul 2 sînt inserate valorile sumelor produselor coeficienţilor orbitalilor atomici din orbitalii moleculari de frontieră şi diferenţele dintre energiile orbitalilor moleculari de frontieră.

În cazul atacului atomului de azot asupra legăturilor $P_1—Cl_7$ şi $P_3—Cl_9$ din aminoclorura de fosfonitril, posibile din punct de vedere orbital sînt numai interacţiunile reprezentate în figura 5:

a) interacţiunea dintre orbitalul LUMO al aminoclorurii de fosfonitril (legătura $P_1—Cl_7$) şi orbitalul HOMO al amoniacului (perechea de electroni neparticipanţi de la atomul de azot);

b) interacţiunea dintre orbitalul LUMO al aminoclorurii de fosfonitril (legătura $P_3—Cl_9$) şi orbitalul HOMO al amoniacului (perechea de electroni neparticipanţi de la atomul de azot).

Interacţiunile dintre amoniac, prin orbitalul LUMO, şi aminoclorură de fosfonitril, prin orbitalul HOMO, dau naştere şi la combinaţii orbitale de antilegătură, care însă sînt dezavantajate din punct de vedere energetic.

Dintre interacţiunile reprezentate în figura 5, avantajată din punct de vedere energetic este interacţiunea 5 b, deoarece suma produselor coeficienţilor atomici este mai mare în cazul interacţiunii dintre azot şi aminoclorură de fosfonitril, prin intermediul legăturii $P_3—Cl_9$.

Tabelul 1

Compusul	Orbitalii	Coeficienţii orbitali atomici ai atomii 1	7	3	9	Energiile orbitale, eV
Clorură de fosfonitril	HOMO	+ 0,1127	+0,1395			−12,36852
	LUMO	− 0,1078	−0,2975			− 5,66505
		Np_z				
Amoniac	HOMO	− 0,7450				−13,33269
	LUMO	+ 0,6668				− 0,83258
Aminoclorură de fosfonitril	HOMO	− 0,2921	+0,2735	−0,0033	−0,0900	−12,07758
	LUMO	− 0,0936	−0,0592	−0,0685	−0,2748	− 5,35164

Tabelul 2

Interacțiunea orbitală	$\Sigma C_{ij} \cdot C_k$	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, eV
4 a	0,3019	7,6676
4 b	0,1682	11,5394
5 a	0,1138	7,9808
5 b	0,2557	7,9808

În concluzie se consideră că din punct de vedere energetic mecanismul de substituție nongeminal este mai favorizat decît cel geminal.

Partea experimentală

Amonoliza a fost realizată atît cu amoniac lichid, metodă menționată în literatură [5, 16—18, 20, 21], cît și cu amoniac gazos, reacție studiată mai puțin și numai pentru trimer [5].

Fosfazenele au fost obținute prin sinteză din PCl_5 și NH_4Cl în $C_2H_2Cl_4$, utilizînd drept catalizator $MgCl_2$, urmată de o purificare avansată.

Purificarea a fost realizată printr-o metodă ce a cuprins patru etape: tratare cu baze Brönsted, distilare, fracționare în vid și topire zonală, care a permis obținerea unor produse cu puritatea de 99,9%.

Avînd în vedere faptul că fosfazenele ciclice sînt, în principal, un amestec în care predomină trimerul și tetramerul ciclic, reacțiile de amonoliză au fost studiate separat pentru fiecare din aceste componente.

A. *Reacția de amonoliză totală a trimerului fosfazenic*

Ecuația generală a reacției este:

$$(NPCl_2)_3 + 12NH_3 \rightarrow [NP(NH_2)_2]_3 + 6NH_4Cl$$

A.1. Într-o autoclavă se introduc 34,8 g $(PNCl_2)_3$ (0,1 mol) și 300 cm³ NH_3 lichid. Amestecul de reacție se menține sub presiune, la temperatura camerei, timp de 48 h. După evaporarea amoniacului se obțin 55,8 g produs de reacție, care constă dintr-un amestec de hexamidă $[NP(NH_2)_2]_3$ și clorură de amoniu. Îndepărtarea clorurii de amoniu s-a realizat prin încălzirea amestecului de reacție cu o soluție de 200 cm³ dietilamină în 1000 cm³ cloroform, la reflux, pînă la eliminarea totală a amoniacului (circa 3 h).

Reziduul solid este filtrat, spălat cu cloroform și apoi cu eter și uscat sub vid. Randamentul este de 82%.

A.2. Într-un vas de reacție se picură, timp de 30 min., o soluție obținută prin dizolvarea a 34,8 g

Tabelul 3

Nr. crt.	Condiții de reacție					$[(NP(NH_2)_2]_4$, g	η
	$(NPCl_2)_4$, g	NH_3, ml	solvent, ml	temp., °C	timp, h		
1	10	100	—	20—25	1	1,6	24,1
2	10	100	—	20—25	3	2,8	42,2
3	10	100	—	20—25	5	3,3	49,7
4	10	100	—	20—25	24	2,5	37,6
5	10	100	4	20—25	1	3,5	52,7
6	10	100	6	20—25	1	4	60,2
7	10	100	20	20—25	1	3,7	55,7
8	10	100	6	20—25	5	5,2	78,3

$(NPCl_2)_3$ (0,1 mol) în 250 cm³ eter uscat, în 600 cm³ amoniac lichid. Vasul de reacție, prevăzut cu agitare energică, este răcit la temperatura de —40°C. Amestecul de reacție se agită timp de 5 h, după care este lăsat să ajungă la temperatura camerei în timp, perioadă în care se evaporă și amoniacul. NH_4Cl se elimină ca în metoda A.1. Randamentul de reacție este de 80%.

A.3. Reacția cu amoniac gazos s-a efectuat într-o autoclavă cu agitare continuă, sub presiune (8—10 atm), la temperatura camerei. NH_4Cl se elimină prin încălzire cu dietilamină. Analiza produselor de reacție a indicat faptul că, la durate de reacție de peste 24 ore, înlocuirea atomilor de clor cu NH_2 este totală.

B. Reacția de amonoliză totală a clorurii de fosfonitril tetramere ciclice

Reacția de amonoliză care decurge conform ecuației:

$$(NPCl_2)_4 + 16NH_3 \rightarrow [NP(NH_2)_2]_4 + 8NH_4Cl$$

a fost studiată atît cu amoniac lichid, cît și gazos.

B.1. Reacția $(NPCl_2)_4$ cu amoniac lichid are loc inițial violent, produsul conținînd în mare parte un material insolubil. Acest material pare a fi un derivat parțial substituit $N_4P_4Cl_{8-x}(NH_2)_x$, dar este posibilă și existența unui produs de condensare format printr-o reacție de dezaminare între intermediarii fosforamidați. În tabelul 3 se prezintă condițiile de reacție utilizate.

Datele obținute pun în evidență faptul că în procesul de amonoliză se obține numai parțial produsul total substituit. Randamentul de reacție este în general scăzut, atingîndu-se un maxim de 50% după 5 ore de reacție.

Se constată o îmbunătățire substanțială a randamentului în cazul utilizării unor cantități mici de solvent, rezultate optime oferind dioxanul.

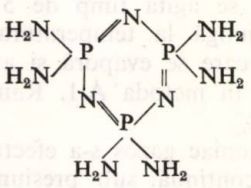
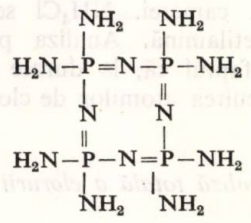
B.2. Reacția cu amoniac gazos a fost realizată într-o autoclavă cu agitare continuă, sub o presiune de 8 atm, la temperatura camerei. Îndepărtarea NH_4Cl s-a făcut ca în exemplul A.1. Randamentul maxim de 70% s-a obținut după 24 ore de reacție.

Analiza produselor de reacție

În vederea analizării, amidele obținute au fost precipitate dintr-o soluție apoasă concentrată, prin adăugare de etanol. Precipitatele au fost filtrate, spălate cu eter și uscate sub vid, la temperatura de 50°C.

Determinarea azotului a fost realizată prin metoda Kieldhal. Fosforul a fost determinat gravimetric cu fosfomolibdat și colorimetric cu vanadofosfomolibdat. Rezultatele sînt inserate în tabelul 4.

Tabelul 4

Nr. crt.	Formula produsului	Găsit / Calculat, % N	Găsit / Calculat, % P
1		54,8 / 54,54	40,5 / 40,26
2		54,1 / 54,54	40,2 / 40,26

Analizele în IR ale produselor de reacție, realizate atît prin pastilare în KBr, cît și în Nujol, au pus în evidență următoarele frecvențe caracteristice (cm^{-1}):

$[NP(NH_2)_2]_3$: 780 (*m*); 925 (*m*); 1060 (*s*); 1170 (*i*); 1575 (*i*); 1875 (*i*); 2850 (*s*); 3180 (*i*); 3300 (*i*);

$[NP(NH_2)_2]_4$: 690 (*s*); 815 (*s*); 915 (*m*); 1240 (*i*); 1565 (*i*); 3240 (*i*); 3360 (*i*).

unde: i = intens; m = mediu; s = slab.

Maximele de la 1170 cm^{-1} pentru trimer și 1240 cm^{-1} pentru tetramer sînt caracteristice ciclurilor fosfazenice.

Absorbțiile în domeniul 1570—3200 cm^{-1} sînt atribuite ca deformări și oscilații datorate grupării NH_2 [19].

Concluzii

Studiul prezentat a avut drept scop obținerea unor informații suplimentare privind mecanismul de substituție a atomilor de clor din clorura de fosfonitril ciclică cu amoniac și obținerea unor derivați total substituiți, posibil de utilizat în calitate de fertilizanți.

Pentru efectuarea studiului mecanismului de reacție s-a apelat la o metodă teoretică de investigație modernă, teoria orbitalilor moleculari de frontieră. În cadrul studiului s-au calculat energiile orbitalilor moleculari de frontieră, sarcinile atomice totale și coeficienții orbitalilor atomici ai atomilor implicați în reacțiile de substituție.

Studiul a arătat că din punct de vedere energetic mecanismul de substituție nongeminal este mai favorizat decît cel geminal, dar, din punct de vedere orbital (simetria orbitalilor moleculari de frontieră și semnele coeficienților orbitalilor atomici ai atomilor implicați în substituție), mecanismul geminal nu este exclus.

Studiul experimental a permis obținerea, cu randamente bune, a derivaților total substituiți, atît cu amoniac lichid, cît și gazos.

Bibliografie

1. * * * Brevet U.R.S.S. 216760.
2. MEZNIK L., și KOURIL, M., Chemicke Zvesti, **22**, 1968, p. 618.
3. ONDRACEK, L., REZAC, Z., MONDRY, F., HAMPL, J. și WA, NECK, W. Biologia Plantarum, **12**, nr. 3, 1970, p. 159.
4. WANECK, W., ONDRACEK, L. și HAMPL, J., Agrokhymiya, **11**, nr. 6, 1971, p. 177.
5. ALLCOCK, H. R., Phosphorus-Nitrogen Compounds, Ed. Academic Press, New York, 1972.
6. KRISHNAMURTHY, S. S., SHAW, R. A. și WOODS, M., Curier Sci. **45**, nr. 12, 1976, p. 433.
7. FEISTAL, G. R. și MOELLER, T., J. Inorg. Nuch. Chem., **20**, 1967. p. 2 731.
8. DERMER, O. C. și HAM, G. E., Ethylenimine and other aziridines, Ed. Academic Press, New York, 1969.
9. FUKUI, K., Theory of Orientation and Stereoselection Springer Verlag, Berlin, 1976.
10. FLEMING, I., Frontier Orbitals and Organic chemical Reactions, Ed. John Willey, London, 1976.
11. KLOPMAN, G., Chemical Reactivity and Reactions Paths, Ed. John Willey, New York . 1974.
12. ANH, N. T., Les rigles de Woodward Hoffman, Ediscience, Paris, 1970.
13. SIDAL, J. M. și WHITEHEAD, M. A., Teoret. Chim. Acta, **11**, 1968, p. 220.
14. ALLCOCK, H. R., Heteroatom Ring Systems and Polymers, Ed. Academic Press, New York, 1967.
15. NENIȚESCU, C. D., Chimie generală, Ed. didactică și pedagogică, București, 1979.
16. LEHR, W., Z. Anorg. Allg. Chem., **350**, 1967, p. 18.
17. BECKE-GOEHRING, M. și JOHN, K., Angew. Chem., **70**, 1958, p. 617.
18. MILLER, M. C. și SHAW, R.A., J. Chem. Soc., 1963, p. 3 233.
19. DAASCH, L. W., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 3 403.
20. BILBO, A. J., GRIEVE, C. M., HERRING, D. L. și SALZBRUNN, D.E. Inorg. Chem., **7**, 1968, p. 2 670.
21. KOBAYASHI, E., Bull. Chem. Soc. Japan., **49**, nr. 12, 1976, p. 3 524.

Intrat în redacție: 12.I.1982

MIHAI BELCU
EUGEN ZORLINȚAN
EUGEN PINCOVSCHI

Optimizarea reactoarelor adiabatice pentru procese catalitice eterogene.

II. Analiza instalațiilor aflate în funcțiune

C.Z. 66.023; 66.097.13.

Au fost determinate condițiile de optimizare a principalelor tipuri de reactoare adiabatice aflate în funcțiune (avînd distribuția masei de catalizator pe straturi dată). Relațiile obținute conduc la determinarea regimului optim al reactoarelor cu răcire indirectă sau directă, prin adăugare de gaz inert sau aer. Aplicarea acestora la reactoarele cu răcire prin adăugare de gaz proaspăt de reacție poate conduce, de asemenea, la o îmbunătățire a funcționării. S-a exemplificat posibilitatea ridicării productivității cu circa 3% în cazul reactoarelor cu răcire directă cu gaz de sinteză proaspăt.

The optimizing conditions for the main functional pathways of the working adiabatic reactors (with the mass of the catalyst distributed on beds) have been determined. The relations obtained lead to the determination of the optimum regime for indirect- and direct-cooling reactors by mixing with an inert gas or air. The application of these relations to the mixing cooling reactors, using fresh reaction gas, may also lead to an improved performance. This way, in the case of direct cooling ammonia reactors, using fresh synthesis gas, it is possible to increase the productivity by approximately 3%.

Были определены условия оптимизации главных рабочих вариантов действующих адиабатных реакторов (с заданным распределением каталитической массы по слоям). Полученные соотношения способствуют определению оптимального режима для реакторов с косвенным или прямым охлаждением перемешиванием с инертным газом или воздухом. Их применение к реакторам с охлаждением путем смешения со свежим реакционным газом может также вести к улучшению работы. Приводится пример повышения производительности на около 3% в случае реакторов прямого охлаждения свежим газом синтеза.

Optimizarea proiectării reactoarelor catalitice, expusă într-o lucrare anterioară [1], nu este suficientă pentru asigurarea funcționării instalației în condiții optime, datorită modificării, în timp, a caracteristicilor cinetice ale catalizatorului, ca urmare a modificărilor structurale ce apar în masa acestuia, fapt care determină o scădere mai mult sau mai puțin rapidă a vitezei procesului.

Modificarea continuă a caracteristicilor cinetice ale catalizatorului impune reconsiderarea periodică a parametrilor optimi. Aceasta presupune readaptarea funcționării reactorului la modificările survenite, în scopul asigurării unei productivități maxime.

Ing. MIHAI BELCU, prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, Institutul politehnic – București. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. EUGEN ZORLINȚAN, Combinatul de îngrășăminte chimice – Arad.

Determinarea condițiilor generale de optimizare

Conform celor arătate anterior [1], funcția-scop propusă este de forma:

$$\frac{\sum \text{cost catalizator}}{\sum \text{masă substanță transformată}} = \text{MIN} \qquad (1)$$

Ținînd seamă că reactorul cuprinde un volum de catalizator cunoscut, funcția-scop (1) se simplifică, devenind:

$$\sum \text{masă substanță transformată} = \text{MAX} \qquad (2)$$

sau:

$$\frac{d\left[\sum_{n=1}^{n=N} Q_n \cdot a_n \, (x_{nf} - x_{ni})\right]}{dy_n} = 0 \qquad (3)$$

Spre deosebire de optimizarea în cazul proiectării, în exploatare, numărul condițiilor de optimizare necesare pentru un reactor cu N straturi este de

numai N, după cum rezultă din consideraţiile ce urmează:

a. Pentru reactoarele cu răcire indirectă:

— numărul parametrilor a căror cunoaştere este necesară pentru descrierea funcţionării reactorului este de 6 N (temperatura, conversia, presiunea la intrare şi ieşire în fiecare strat). Întrucît, presiunea şi conversia la intrarea în primul strat sînt date, numărul de parametri necunoscuţi va fi egal cu $(6\,N-2)$;

— numărul ecuaţiilor independente este egal cu $(5N-2)$, însumînd $3N$ ecuaţii de bilanţ de masă, bilanţ termic şi bilanţ de moment în straturi şi $2(N-1)$ ecuaţii de bilanţ de masă şi de moment între straturi.

Numărul condiţiilor de optimizare, necesare pentru obţinerea unui model matematic constituind un sistem perfect determinat, va fi, deci, egal cu $(6N-2)-(5N-2)=N$ ecuaţii.

b. Pentru reactoarele cu răcire directă, prin amestecare cu gaze, numărul parametrilor care caracterizează funcţionarea sistemului este de $(7N-3)$, deoarece la parametrii indicaţi se adaugă $(N-1)$ rapoarte de diluţie. Numărul ecuaţiilor independente este egal cu $(6N-3)$, deoarece la ecuaţiile indicate se adaugă şi $(N-1)$ ecuaţii de bilanţ termic între straturi. Ca urmare, numărul condiţiilor de optimizare necesare va fi egal cu $(7N-3)-(6N-3)=N$ ecuaţii.

Numărul de variabile independente fiind egal cu cel al straturilor de catalizator, rezultă că este suficientă cîte o condiţie de optimizare a parametrilor de intrare în fiecare strat. Este preferabil să fie alese ca variabile independente acele variabile care pot fi mai uşor controlate.

În continuare, se prezintă posibilităţile de optimizare, în funcţie de modalităţile de răcire a reactanţilor.

Optimizarea reactoarelor cu răcire indirectă sau directă prin injectare de aer sau de gaz inert

La aceste tipuri de reactoare este îndeplinită condiţia:

$$x_{(n+1)i} = x_{nf} \tag{4}$$

Considerînd drept variabile independente temperaturile de intrare în straturile de catalizator şi ţinînd seamă că acestor reactoare le sînt caracteristice ecuaţiile de bilanţ:

$$Q_1 \cdot a_1 = Q_2 \cdot a_2 = \ldots\ Q_N \cdot a_N \tag{5}$$

ecuaţia (3) devine:

$$\frac{\mathrm{d}x_{nf}}{\mathrm{d}T_{ni}} = 0 \tag{6}$$

În cazul în care la optimizarea reactoarelor cu răcire directă prin amestecare cu aer se preferă utilizarea debitului de gaz de diluţie drept parametru independent, relaţia (3) conduce la condiţii de optimizare de forma:

$$\frac{\mathrm{d}x_{nf}}{\mathrm{d}Q_{rn}} = 0 \tag{7}$$

Modalitatea de optimizare cu luarea în considerare a acestor ecuaţii a fost expusă în detaliu în lucrarea [1].

Optimizarea reactoarelor cu răcire directă prin injectare de gaz proaspăt între straturi

La acest tip de reactoare este caracteristică relaţia:

$$x_{(n+1)i} = \frac{Q_n\, x_{nf} + Q_{r(n+1)}\, x_0}{Q_n + Q_{r(n+1)}} < x_{nf} \tag{8}$$

Metoda drumului optim propusă de autori în [1] nu este, teoretic, aplicabilă pentru optimizarea funcţionării acestui tip de reactoare, deoarece în acestea legătura între subsistemele constituite de straturile de catalizator este dată prin curenţi micşti de material (fig. 1) *. Considerarea acestora ca fiind înseriate constituie, deci, o neglijare a unor legături componente ale sistemului global. Dat fiind, însă, că cea mai mare parte a debitului de gaze (peste 60 %) intră în stratul *1* al reactorului, aplicarea metodei de căutare a drumului optim poate conduce la o îmbunătăţire a funcţionării reactorului, fără însă ca regimul de funcţionare găsit să fie optimul real. Setul de parametri determinat astfel poate servi ca punct de plecare în aplicarea unor algoritmi de optimizare propuşi în literatura de specialitate [2].

Condiţiile de optimizare pot fi deduse pornind de la relaţia (3). Pentru stratul 1, alegînd arbitrar debitul de intrare şi considerînd drept variabilă de decizie temperatura de intrare, condiţia de optimizare devine:

$$\frac{\mathrm{d}\,x_{1f}}{\mathrm{d}\,T_{1i}} = 0 \tag{9}$$

similară cu relaţia (6).

Pentru straturile următoare, pînă la penultimul inclusiv, alegînd drept variabilă de decizie debitul de gaz de diluţie şi considerînd că acest parametru influenţează numai stratul imediat următor diluţiei, condiţia de optimizare devine:

$$\frac{\mathrm{d}[Q_n \cdot a_n(x_{nf} - x_{ni})]}{\mathrm{d}Q_{rn}} = 0 \tag{10}$$

* Metoda presupune drumul optim ca o înseriere a unor etape sau subsisteme, fiecare subsistem avînd o singură intrare şi o singură ieşire.

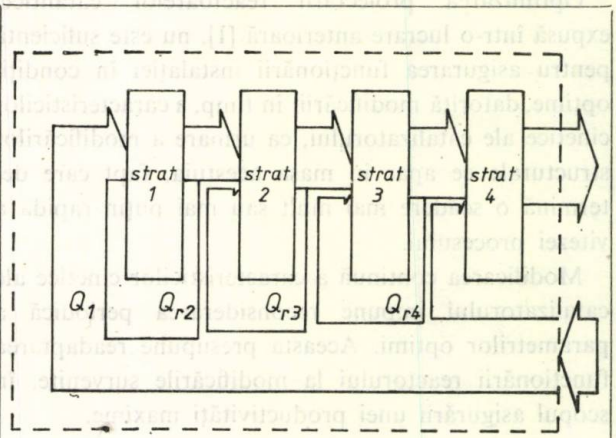


Fig. 1. Reprezentarea conexiunilor dintre subsisteme la un reactor adiabatic cu răcire prin injectare de gaz proaspăt între straturi (cf. datelor din tabelul 1 B).

Pentru stratul ultim, ţinînd seamă că masa totală transformată în reactor poate fi scrisă şi sub forma:

$$\sum \text{masă substanţă transformată} = Q_N \cdot a_0 (x_{Nf} - x_0) \quad (11)$$

şi că debitul Q_N este constant, reprezentînd capacitatea instalaţiei, condiţia de optimizare devine:

$$\frac{dx_{Nf}}{dQ_{rN}} = 0 \quad (12)$$

Cu aceste condiţii, sistemul de ecuaţii reprezentînd modelul matematic al reactorului este perfect determinat şi poate fi rezolvat prin încercări succesive, alegînd arbitrar debitul de intrare şi corectînd continuu valoarea acestui parametru pînă cînd debitul de ieşire va fi egal cu valoarea debitului nominal al instalaţiei.

Determinarea directă a parametrilor optimi

În cazul în care nu se dispune de ecuaţia cinetică necesară elaborării modelului matematic, temperaturile optime pentru reactoarele cu răcire indirectă se pot determina direct pe instalaţia industrială, cu condiţia ca reactorul să fie dotat cu termocupluri suficient de sensibile pentru a determina diferenţele maxime dintre temperaturile de ieşire şi de intrare în fiecare strat, corespunzătoare unei creşteri a conversiei maxime în stratul respectiv. Determinarea valorii acestor temperaturi optime şi fixarea funcţionării reactoarelor la parametrii respectivi trebuie făcute în sensul drumului optim, adică începînd cu primul strat şi terminînd cu ultimul. Dat fiind că, în general, termocuplurile utilizate în reactoarele industriale prezintă abateri mai mari decît diferenţele semnificative pentru o optimizare prin măsurători directe, este totuşi de preferat utilizarea diferenţelor de conversie pe strat, determinată prin analiză chimică.

Pentru reactoarele cu răcire directă se poate proceda, în principiu, la fel, cu condiţia măsurării debitelor intrate în fiecare strat şi a calculării masei substanţei transformate în stratul respectiv. Rezultă, deci, că optimizarea directă a acestui tip de reactoare este mult mai dificilă.

Optimizarea parţială a unui reactor de sinteză a amoniacului

Pentru verificarea posibilităţilor de aplicare a metodei propuse la reactoarele cu răcire prin injectare de gaz proaspăt între straturi s-a luat în consideraţie un reactor de sinteză a amoniacului prin procedeul Kellog, funcţionînd la o presiune medie de 140 at şi avînd un conţinut de gaze inerte de aproximativ 14% şi 3 p.p.m. oxid de carbon în amestecul iniţial, reactorul avînd capacitatea de 907 t NH_3/zi.

Condiţia de optimizare (9) a fost înlocuită cu condiţia:

$$T_{1f} \leqslant 500°C \quad (13)$$

determinată de rezistenţa termică a catalizatorului. La alcătuirea programului, condiţia (10) a fost înlocuită cu condiţia:

$$\text{Masă transformată în strat } n = f(Q_{rn}) = \text{MAX} \quad (14)$$

iar condiţia (12) cu condiţia:

$$z_{nf} = f(Q_{r4}) = \text{MAX} \quad (15)$$

Aceste înlocuiri au permis renunţarea la calcularea în paralel a celui de-al doilea strat, pentru obţinerea valorilor derivatei numerice, ceea ce a dus la reducerea timpului de calcul. Pasul de căutare, respectiv precizia calculelor, a fost de 0,5°C, pentru primul strat, şi de 3%, pentru debitele de diluţie pe următoarele straturi. Ecuaţia cinetică folosită pentru modelarea procesului a fost de tip Temkin-Pîjev modificată [3, 4]:

$$w_{R_{NH_3}} = 2 \times 1{,}375 \cdot 10^{17} \times$$

$$\times e^{-204000/RT} \left[K_a^2 \cdot f_{N_2} \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right)^{\alpha} - \left(\frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right] \quad (16)$$

în care:

$$\alpha = 0{,}5, \text{ iar } f_s = P_s \cdot \gamma_s$$

Valorile pentru constanta aparentă a vitezei reacţiei inverse şi energia de activare aparentă au fost determinate din datele de exploatare a unei instalaţii industriale pentru un catalizator 6—10 mm. Valorile constantei de echilibru K_a şi ale fugacităţilor componenţilor au fost luate din literatură [4] şi introduse

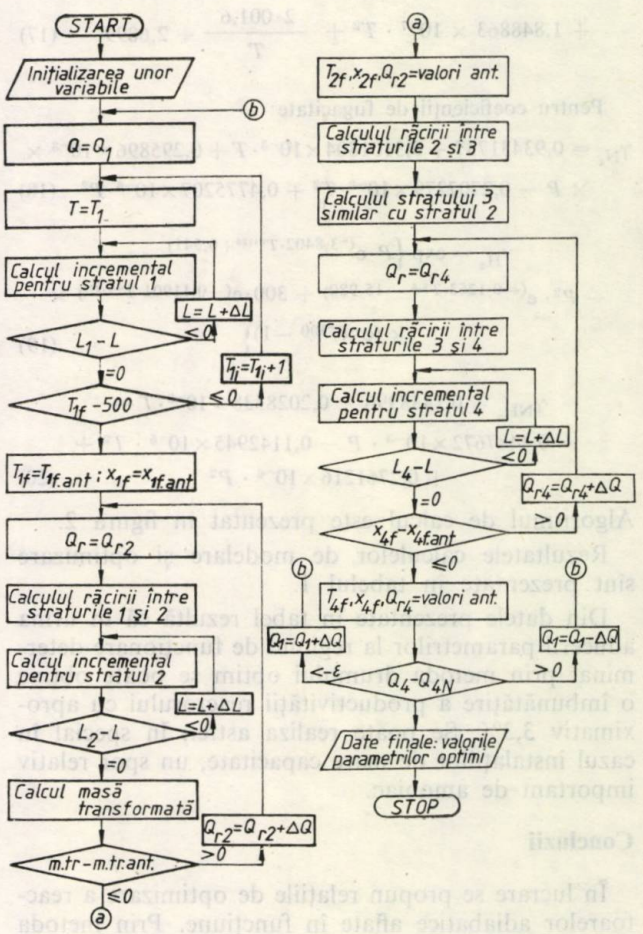


Fig. 2. Schema de principiu a programului de optimizare a exploatării reactoarelor cu răcire prin injectare de gaze de reacţie proaspete.

Tabelul 1

PARAMETRII FUNCȚIONALI AI REACTORULUI DE SINTEZĂ A AMONIACULUI AFLAT ÎN EXPLOATARE, ÎNAINTE ȘI DUPĂ CALCULELE DE OPTIMIZARE

Nr. strat	Debitul total de gaz pe straturi		Concentrația amoniacului, %		Temperatura, °C	
	kmol/h	%	intrare	ieșire	intrare	ieșire
	A. Parametrii inițiali [5]					
1	17 120	66,6	2,08	7,8	410	495
2	20 870	81,2	6,772	9,35	430,5	466,8
3	24 080	93,7	8,38	10,501	422,5	451,6
4	25 700	100	9,971	12,05	431,6	459,4
	B. Parametrii rezultați în urma calculului de optimizare					
1	17 790	69,2	2,08	7,8865	413	499,6
2	20 800	80,9	7,045	9,962	446,7	487,4
3	24 020	93,4	8,877	11,216	438,9	470,6
4	25 720	100	10,647	12,383	449,7	472,6

în programul de calcul ca funcții de temperatură la presiunea medie de 140 at. Relațiile utilizate au fost următoarele [4]:

Pentru constanta termodinamică de echilibru a reacției:

$$\lg K_a = -2{,}691122 \cdot \lg T - 5{,}519265 \times 10^{-5} \cdot T + 1{,}848863 \times 10^{-7} \cdot T^2 + \frac{2001{,}6}{T} + 2{,}6899 \quad (17)$$

Pentru coeficienții de fugacitate:

$$\gamma_{N_2} = 0{,}93431737 + 0{,}3101804 \times 10^{-3} \cdot T + 0{,}295896 \times 10^{-3} \times P - 0{,}2707279 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 0{,}4775207 \times 10^{-6} \cdot P^2 \quad (18)$$

$$\gamma_{H_2} = \exp\left\{P \cdot e^{(-3{,}8402 \cdot T^{0{,}125} + 0{,}541)} - P^2 \cdot e^{(-0{,}1263 \cdot T^{0{,}5} - 15{,}980)} + 300 \cdot e^{(-0{,}11901 \cdot T^{-5{,}941})} \times (e^{-P/300} - 1)\right\} \quad (19)$$

$$\gamma_{NH_3} = 0{,}1438996 + 0{,}2028538 \times 10^{-2} \cdot T - 0{,}4487672 \times 10^{-3} \cdot P - 0{,}1142945 \times 10^{-5} \cdot T^2 + 0{,}2761216 \times 10^{-6} \cdot P^2 \quad (20)$$

Algoritmul de calcul este prezentat în figura 2.

Rezultatele calculelor de modelare și optimizare sînt prezentate în tabelul 1.

Din datele prezentate în tabel rezultă că în urma aducerii parametrilor la regimul de funcționare determinat prin metoda drumului optim se poate obține o îmbunătățire a productivității reactorului cu aproximativ 3,3%. Se poate realiza astfel, în special în cazul instalațiilor de mare capacitate, un spor relativ important de amoniac.

Concluzii

În lucrare se propun relațiile de optimizare a reactoarelor adiabatice aflate în funcțiune. Prin metoda utilizată se poate determina valoarea optimă a parametrilor de funcționare a reactoarelor cu răcire indirectă sau cu răcire directă a masei de reacție, prin amestecare cu aer sau cu gaze inerte reci, și un optim parțial pentru regimul de funcționare al reactoarelor cu răcire directă, cu gaze proaspete de reacție. Pentru exemplificare se prezintă algoritmul și rezultatele calculelor de optimizare pentru un reactor de sinteză a amoniacului cu răcire prin injectare de amestec de reacție proaspăt între straturi.

Simboluri

a	— concentrația reactantului principal, fracții molare.
f	— fugacitate, atm
K_a	— constanta termodinamică de echilibru al reacției: $0{,}5N_2 + 1{,}5H_2 \rightleftarrows NH_3$, atm^{-1}
L	— lungimea stratului de catalizator, m
N	— număr straturi de catalizator
$m^{\cdot}.tr$	— masă transformată în strat, kmol/h
P	— presiune, atm
Q	— debit gaz, kmoli/h (recalculat pentru $z = 0$ în exemplul de calcul)
R	— constanta universală a gazelor (8,31 kJ/kmol·K)
$w_{R_{NH_3}}$	— viteza de reacție, kmol NH_3/h·m^3 catalizator
T	— temperatura absolută, K
x	— conversia
y	— parametru
z	— concentrația amoniacului, fracții molare
α	— ordin parțial de reacție
γ	— coeficient de fugacitate
ε	— diferență admisibilă

Indici

ant	— anterior (la ciclul de calcul precedent)
f	— final
i	— intrat în strat
n	— număr strat
N	— strat final
o	— intrare în reactor
r	— gaz proaspăt pentru răcire
s	— substanță participantă la reacție (în ec. 16)

Bibliografie

1. BELCU, M., ISOPESCU, A., PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. 33, nr. 11, 1982, p. 1030.
2. SMIGELSCHI, O., WOINAROSCHY, A., Optimizarea proceselor în industria chimică, Ed. tehnică, 1978.
3. TEMKIN, M. I., PÎJEV, V. M., J. Fiz. Him., 13, 1939, p. 851.
4. GUACCI, U., TRAINA, F., BUZZI FERRARIS, G. BARISONE, R. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 16, 1977, p. 166.
5. SLACK, A. V. și JAMES, G. S. R. Ammonia, 2, part III, Ed. Marcel Dekker Inc., 1973.

Intrat în redacție: 1.IV.1982.

ION GRIGORIU
CONSTANTIN CALISTRU
ION BALASANIAN

Studiul procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier în strat fluidizat. II

C.Z. 66.094.37:661.25

În lucrare se prezintă cercetările efectuate în vederea stabilirii mecanismului macrocinetic al procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier, în strat fluidizat. S-a cercetat influența temperaturii și a granulației asupra vitezei globale a procesului și s-a stabilit că determinant de viteză, în intervalul 600—850°C, este un proces de transformare.

The research work carried out for establishing the macrokinetic mechanism of the pyrites oxidation process with iron oxides in fluidized bed is presented. The influence of temperature and graining on the overall process rate was investigated and a transformation process was proved to determine the rate, in the temperature range of 600—850°C.

В работе излагаются исследования по определению макрокинетического механизма процесса окисления пиритов окислами железа в кипящем слое. Изучено влияние температуры и грануляции на общую скорость процесса и установлено, что решающим является, в интервале 600—850 °C, процесс превращения.

Într-o lucrare anterioară [1], s-a studiat procesul de oxidare a piritelor cu oxizi de fier în strat fix și în atmosferă de azot. Pentru obținerea gazelor concentrate în bioxid de sulf (eventual chiar 100% SO_2) este necesară cercetarea acestui proces în condițiile cînd faza gazoasă este formată numai din bioxid de sulf. Realizarea la scară industrială a acestui proces presupune folosirea unui reactor în strat fluidizat, agentul de fluidizare fiind gazele concentrate în bioxid de sulf obținute în proces și recirculate.

Avînd în vedere importanța realizării la scară industrială a procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier din cenușile de pirită [1], autorii își propun să studieze macrocinetica procesului în strat fluidizat.

Metodica cercetării experimentale

Experimentările s-au efectuat într-un reactor în strat fluidizat, fără antrenarea particulelor solide. Aceasta s-a realizat prin alegerea vitezei de fluidizare mai mică decît viteza terminală a particulelor. Instalația experimentală folosită este prezentată în figura 1.

Amestecul de reacție (1 g pirită și 42 g cenușă de pirită), în raport stoichiometric $Fe_2O_3/FeS_2 = 2/1$, se introduce pe la partea superioară a reactorului, printr-un ștuț cu dop rodat. Fluidizarea se realizează cu bioxid de sulf din butelia *1*. Debitul de bioxid de sulf se măsoară cu reometrul *3*, iar presiunea în instalație, cu manometrul diferențial *4*. Faza solidă antrenată este reținută în ciclonul *8*, iar gazele ce părăsesc reactorul se absorb în vasele de absorbție *10*, ce conțin soluție de NaOH 1n și H_2O_2.

Gradul de transformare a sulfului util din fiecare probă s-a determinat prin dozarea sulfului util din proba inițială și din probele scoase din strat, la diverși timpi. Relația de calcul pentru gradul de transformare a sulfului util este:

$$\eta_{SU} = \frac{m^0_{SU} - m_{SU}}{m^0_{SU}} \qquad (1)$$

unde $m_{SU} = m_{cen} \cdot \bar{x}_{SU}$.

Reactorul experimental este introdus într-un cuptor electric cu rezistență, alimentat printr-un autotransformator *7* și milivoltmetrul termoregulator *9*. Temperatura în strat s-a măsurat și reglat cu termocuplul *5* și milivoltmetrul termoregulator *9*. S-a lucrat la temperaturile de 600, 700, 800 și 850°C; viteza de fluidizare $u_f = 0{,}5$ m/s și granulațiile inițiale ale piritei și cenușei; $d_p = 0{,}2575$; $d_p = 0{,}150$ și $d_p = 0{,}095$ mm. Pirita folosită avea un conținut în sulf util $\bar{x}^0_{SU} = 0{,}385$.

Cercetarea experimentală s-a făcut în condiții hidrodinamice, care permit obținerea unui strat fluidizat de bună calitate, condiții ce au fost stabilite prin studiera hidrodinamicii stratului fluidizat cenușă de pirită — aer [2].

S-a cercetat influența temperaturii și a granulației inițiale a piritei și cenușii de pirită asupra vitezei procesului. Curbele cinetice experimentale ce redau aceste influențe sînt prezentate în figurile 2 și 3.

Analiza curbelor cinetice din figurile 2 și 3 arată că viteza procesului de oxidare a piritei cu oxizi de

Dr. ing. ION GRIGORIU, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU și ing. ION BALASANIAN, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

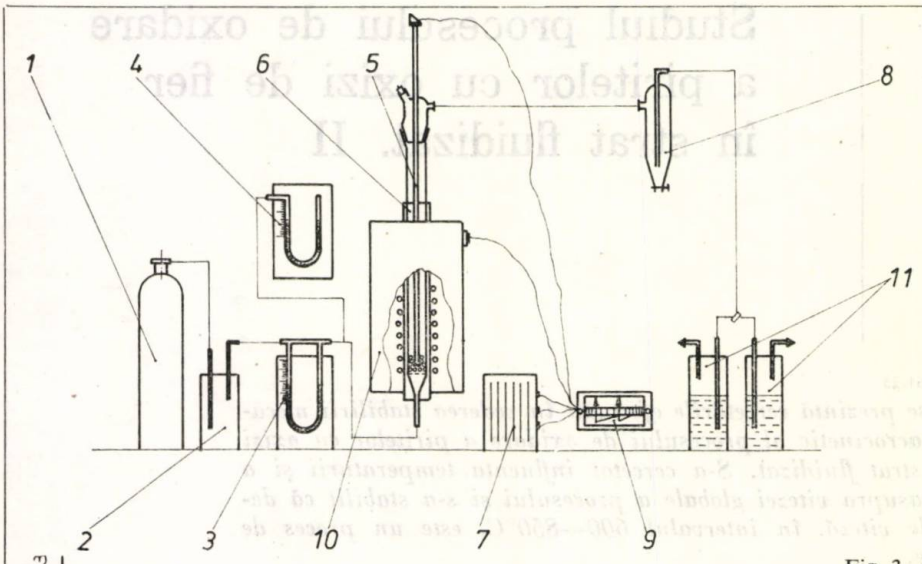


Fig. 1 Instalaţia experimentală:
1 — butelie de bioxid de sulf; *2* — vas-tampon; *3* — reometru; *4* — manometru cu mercur; *5* — termocuplu; *6* — reactor de cuarţ; *7* — autotransformator; *8* — ciclon; *9* — termoregulator; *10* — cuptor electric; *11* — vase de absorbţie.

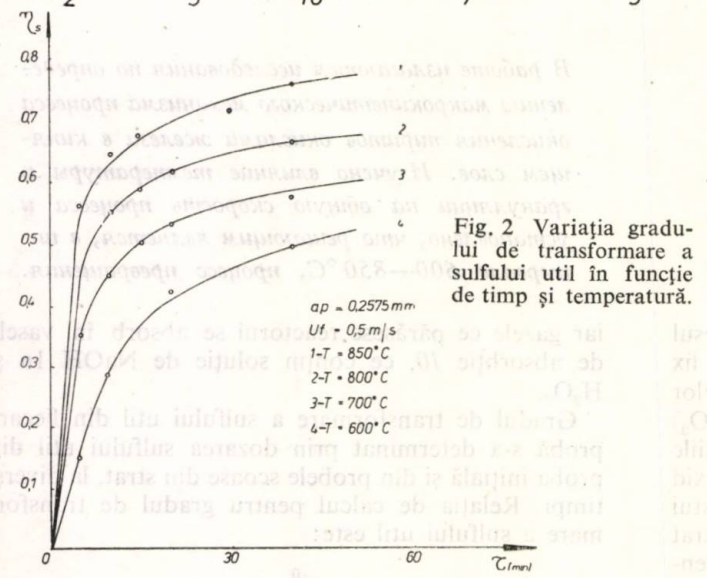


Fig. 2 Variaţia gradului de transformare a sulfului util în funcţie de timp şi temperatură.

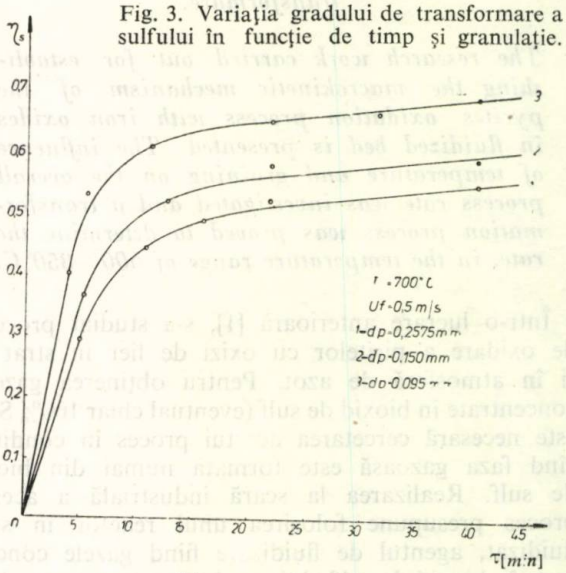


Fig. 3. Variaţia gradului de transformare a sulfului în funcţie de timp şi granulaţie.

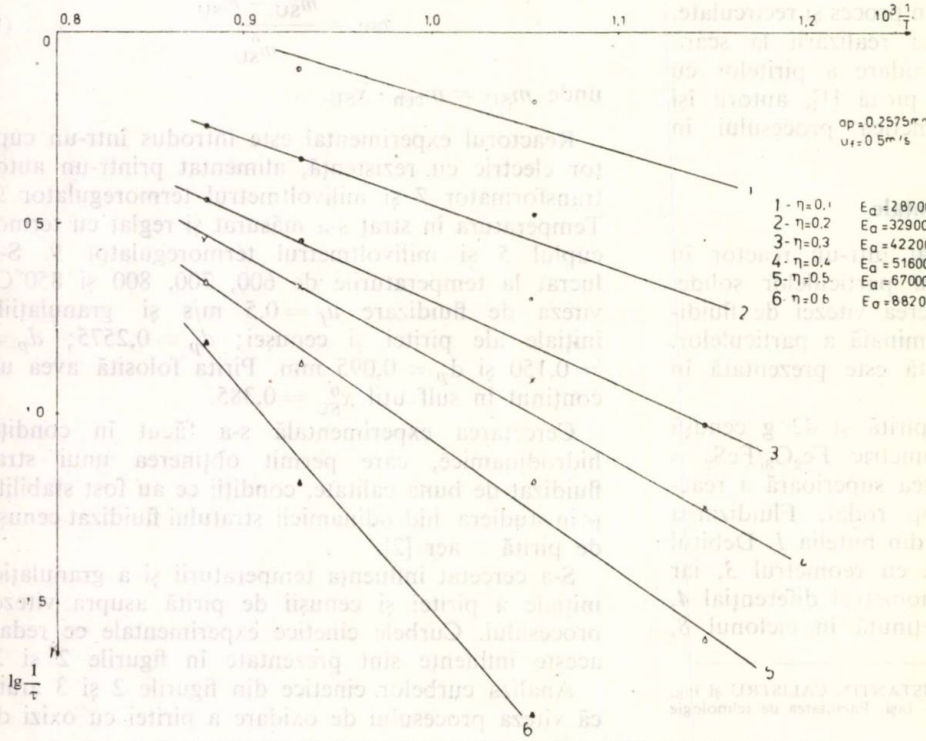


Fig. 4. Diagrama $\lg 1/\tau - 1/T$.

fier este influențată atît de temperatură, cît și de raza inițială a particulelor de solid.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Datele cinetice experimentale au fost interpretate prin studiul influenței temperaturii asupra vitezei globale a procesului. Pentru a pune în evidență influența temperaturii s-au construit diagrama $\lg 1/\tau - 1/T$, reprezentată în figura 4.

Analiza diagramei din figura 4, duce la concluzia că în intervalul de temperatură 600—850°C, dependența $\lg 1/\tau - 1/T$ este reprezentată prin drepte, pentru toate gradele de transformare. Din pantele dreptelor, s-au calculat valorile energiei aparente de activare, valori ce sînt independente de temperatură, dar sînt în funcție de gradul de transformare. Se observă că toate valorile energiei aparente de activare sînt mai mari de 10 000 cal/mol, ceea ce indică faptul că determinant de viteză este un proces de transformare [3].

Concluzii

În lucrare se prezintă cercetările efectuate în vederea stabilirii mecanismelor macrocinetice ale procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier, în strat fluidizat.

S-a studiat influența temperaturii și a granulației asupra vitezei globale a procesului. Prin interpretarea rezultatelor experimentale s-a stabilit că viteza procesului global este determinată de viteza unui proces de transformare, în intervalul de temperatură 600—850°C.

Notații

m^0_{SU} — masa sulfului util în proba inițială, g;
m_{SU} — masa sulfului util în probă la un moment dat, g;
m_{cen} — masa cenușii rezultate prin prăjirea probei inițiale un timp îndelungat, g;
u_f — viteza de fluidizare, m/s;
d_p — diametrul echivalent al granulelor, mm;
η_{SU} — gradul de transformare a sulfului util;
x^0_{SU} — fracția de masă a sulfului util în proba inițială;
x_{SU} — fracția de masă a sulfului util în cenușă.

Bibliografie

1. GRIGORIU, I., CALISTRU, C., BALASANIAN, I., DAMIAN, C. Cercetarea procesului de oxidare a piritelor cu oxizi de fier. I. Rev. Chim. 33, nr. 12, 1982, p. 1118
2. GRIGORIU, I., CALISTRU, C. Buletinul Inst. polit. — Iași, XX(XXIV), fasc. 1—2, 1974, p. 53.
3. FRANK-KAMENEȚKII, A. A. Difuzia i teploperedacia v himiceskoi kinetike, Izd. Nauka, Moskva, 1967.

Intrat în redacție: 27. VI. 1981

recenzii

V. PĂRĂUȘANU. **Tehnologii chimice**, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1982, 606 pag.

Lucrarea tratează, într-o manieră personală, cele mai importante tehnologii chimice care își găsesc aplicabilitate și în unele sectoare adiacente, cum ar fi procesele tehnologice din industriile extractivă, metalurgică, alimentară, textilă etc.

Autorul prezintă tehnologiile chimice într-o interdependență legică cu alte discipline, inclusiv economia, politologia și viitorologia, astfel încît lucrarea să răspundă tuturor cerințelor și să fie cît mai actuală.

Volumul cuprinde 11 capitole, o parte introductivă și o postfață.

În partea introductivă „Progres și dezvoltare în industria chimică'' se analizează cauzele care au dus la mutațiile din industria chimică, la progresul ei, ca urmare a crizei de materii prime și energie, a penuriei de alimente, a măsurilor de protecția mediului ambiant și a dezvoltării inegale a potențialului tehnologic în diversele țări și zone ale lumii. Tot în această parte introductivă se tratează strategia dezvoltării industriei chimice din țara noastră, indicatorii de consum și calitate utilizați în această ramură industrială.

În capitolul I se descriu materiile prime pentru industria chimică, materiile prime minerale, pentru industria materialelor de construcție, pentru industria chimică de sinteză, extracția și prepararea materiilor prime minerale.

Capitolul 2 se ocupă de operațiile și procesele unitare utilizate în industria chimică, ca: transferul termic, evaporarea și uscarea, separarea prin transfer de masă (distilarea, absorbția, adsorbția, cristalizarea) extracția, procesele chimice, procesele catalitice, reactoarele chimice.

Capitolul 3 tratează modelarea și proiectarea proceselor tehnologice din industria chimică.

În capitolul 4 se descriu procesele de valorificare intensivă și rațională a resurselor de apă.

În capitolul 5 se prezintă compușii oxidici și tehnologiile de fabricare a cimenturilor Portland.

Celelalte capitole se ocupă de valorificarea superioară, complexă, a unor materii prime de bază. Astfel, capitolul 6 cuprinde procesele tehnologice de valorificare superioară a metanului (acetilenă, cu valorificarea produselor și coproduselor ce se obțin de la fabricarea acesteia, cît și a gazelor de sinteză obținute din metan).De asemenea, tot în acest capitol, se tratează atît fabricarea unor substanțe fertilizante minerale, cît și problema gazelor naturale în balanța energetică mondială.

În capitolul 7 sînt descrise principalele procese tehnologice de valorificare a hidrocarburilor superioare. Astfel, sînt prezentate direcțiile de valorificare a țițeiului și fracțiunilor de petrol prin procese de transformare moleculară, la temperaturi înalte, procese de prelucrare termocatalitică a hidrocarburilor. Tot la acest capitol se descriu perspectivele și direcțiile de dezvoltare în industria petrolieră.

De industria petrochimică se ocupă capitolul 8, unde sînt descrise procesele de polimerizare, de fabricare a materialelor plastice, a elastomerilor și fibrelor sintetice. Tot aici se discută despre exprimarea valorii produselor chimice prin conținutul în energii primare, influența factorilor externi și interni asupra dezvoltării industriei petrochimice și preponderenței acestei ramuri a industriei chimice din țara noastră.

În capitolul 9 se descriu principalele procese tehnologice de valorificare superioară a cărbunilor, atît prin procedee convenționale, cît și prin procese tehnologice de chimizare directă și chimizarea prin procedee integrate.

Capitolul 10 prezintă tehnologiile de valorificare a clorurii de sodiu în carbonat de sodiu și electroliza la clor și hidroxid de sodiu.

În ultimul capitol, se trec în revistă cele mai importante procese bioçatalitice, de care în ultimii ani se ocupă tot mai mulți chimiști în depistarea de noi surse de materii prime, care pot fi transformate în produse valoroase cu consum minim de energie.

În postfață, autorul face unele considerații privind conjunctura pieței la unele materii prime, produse petrochimice și fertilizanți și perspectiva industriei chimice, așa cum se contura în prima jumătate a anului 1981.

Lucrarea, fără a epuiza subiectul, umple un gol, resimțit în literatura tehnică de specialitate din țara noastră, mai ales că în ultimii ani nu a apărut o carte de tehnologie cu un caracter general, în care să fie descrise cele mai importante tehnologii din industria chimică și subramurile ei, aplicate pe plan mondial și în țara noastră, sau în perspectiva imediată (valorificarea superioară a hidrocarburilor și a coproduselor ce rezultă —, biomasa).

Volumul de tehnologii chimice se adresează unei mari categorii de specialiști din exploatare, cercetare, proiectare și învățămînt, putînd fi consultată ca material auxiliar de către studenții facultăților de chimie, de chimizare a petrolului și chiar de economiștii care lucrează în domeniu.

C. A. COCIAȘU

ADRIAN CARACULACU
VALERIU POPESCU
SILVIA IDRICEANU
IOAN BEȘTIUC

Metodă spectrofotometrică în UV pentru determinarea cantitativă a 4,4'-diaminodibenzilului și a 4,4'-diaminostilbenului din amestecuri

C.Z. 547.553.2;543.42.062

Se prezintă o metodă spectrofotometrică în UV, de determinare cantitativă a 4,4'-diaminodibenzilului și a 4,4'-diaminostilbenului din amestecul lor. Metoda constă în determinarea concentrației totale în diaminele prezente, prin măsurarea absorbanței la punctul izoabsorbtiv de la 252 nm și determinarea concentrației în 4,4'-diaminostilben, prin măsurarea absorbanței la lungimea de undă de 330 nm. Concentrația în 4,4'-diaminodibenzil se determină prin diferență.

A UV spectrophotometric method for the quantitative determination of 4,4'-diaminodibenzyl and 4,4'-diaminostylbene from their mixture is presented. The method consists in the determination of the total concentration in the existing diamines by measuring the absorbance at the isoabsorption point from 252 milimicrons and the determination of the concentration in 4,4'-diaminostylbene, by measuring the absorbance at the wave length of 330 milimicrons. The concentration of 4,4'-diaminodibenzyl is determined by making the difference.

Описывается УФ-спектрофотометрический метод количественного определения 4,4',-диаминодибензила и 4,4'-диаминостильбена в смеси. Метод состоит в определении общей концентрации присутствующих аминов измерением абсорбционной способности в изоабсорбционной точке при 252 нм и определении концентрации 4,4'-диаминостильбена измерением абсорбционной способности при 330 нм. Концентрация 4,4'-диаминодибензила определяется вычитанием.

În mod obișnuit, la producerea 4,4'-diaminodibenzilului (DADB) prin procedeul cunoscut [1], apar și cantități variabile de 4,4'-diaminostilben (DAS). Pentru determinarea cantitativă a DADB și DAS din amestecuri, nu este cunoscută în prezent o metodă suficient de rapidă și precisă.

Literatura [2] indică o metodă cantitativă, bazată pe cromatografia în strat subțire, pentru determinarea 4,4'-diaminodibenzilului. Metoda este, însă, laborioasă, neputînd fi utilizată în practica industrială.

Pînă în prezent s-a folosit, introducînd o oarecare aproximație, o metodă spectrofotometrică în UV, bazată pe măsurarea raportului absorbțiilor amestecului de analizat, la 242 și la 314 nm. Această metodă prezintă o precizie nesatisfăcătoare, deoarece, după cum rezultă din figurile 1 și 2, în care sînt redate spectrele în UV ale 4,4'-diaminodibenzilului și, respectiv, ale *cis*-4,4'-diaminostilbenului, la 314 nm, *cis*-4,4'-diaminostilbenul prezintă absorbție maximă iar 4,4'-diaminodibenzilul prezintă o absorbție slabă. Cercetările au dus la concluzia că această metodă poate duce la erori mari, în special la conținuturi mici de DAS, cînd eroarea poate depăși cu 100% valoarea reală. Pe de altă parte, la lungimea de undă de 242 nm, acolo unde se află absorbția maximă pentru 4,4'-diaminodibenzil, există și o absorbție pronunțată pentru *cis*-4,4'-diaminostilben.

Scopul lucrării este de a elabora o metodă precisă și rapidă pentru determinarea cantitativă a 4,4'-diaminodibenzilului și a 4,4'-diaminostilbenului din amestecurile lor, bazată pe măsurători spectrofotometrice în UV.

Partea experimentală

Întrucît, conform figurii 1, la lungimi de undă de peste 330 nm, 4,4'-diaminodibenzilul nu mai prezintă absorbție în spectrul UV, iar din figura 2, rezultă că la 330 nm *cis*-4,4'-diaminostilbenul prezintă o absorbție destul de puternică, deși nu este un maxim, se poate doza cantitatea de diaminostilben din amestec folosind intensitatea absorbției de la 330 nm.

Pentru 4,4'-diaminodibenzil nu se poate găsi, însă, în spectrul UV un domeniu în care acesta să prezinte absorbții, fără a fi prezente absorbții și pentru 4,4'-diaminostilben. Din acest motiv, s-a căutat o cale indirectă, dozîndu-se în prima etapă cantitatea totală de amine (DADB + DAS), prin măsurarea absorbției amestecului la punctul izosbestic.

Dr. ing. ADRIAN CARACULACU, ing. VALERIU POPESCU, ing. SILVIA IDRICEANU și ing. IOAN BEȘTIUC, Institutul de chimie macromolecular „Petru Poni" — Iași.

După cum se știe [3—5], punctul izosbestic este lungimea de undă la care doi sau mai mulți compuși au absorbții egale.

Din figura 3 se constată că 4,4'-diaminodibenzilul și *cis*-4,4'-diaminostilbenul prezintă în spectrul UV două puncte izosbestice la 232 nm și, respectiv, la 252 nm. Pentru lucru, a fost ales punctul de la 252 nm, întrucît este net, citirile se fac ușor, nefiind influențate de zgomotul de fond al aparatului.

Absorbțiile în UV, măsurate pe acest domeniu, comparate cu o curbă-etalon, realizată pe oricare din substanțe (4,4'-diaminodibenzil sau *cis*-4,4'-diaminostilben), dau cantitatea totală de amine (DADB + DAS). Scăzînd din această valoare valoarea pentru DAS găsită prin citirea absorbanței la 330 nm, se obține cantitatea de DADB din amestec.

Pentru verificarea metodei propuse, s-au preparat trei grupuri de amestecuri de soluții de 4,4'-diaminodibenzil și 4,4'-diaminostilben, substanțe pure, în metanol.

Cele trei grupuri au concentrațiile totale în amină de $0{,}035 \cdot 10^{-6}$, $0{,}050 \cdot 10^{-6}$ și, respectiv, $0{,}065 \cdot 10^{-6}$ mol/ml. Fiecare grup este constituit dintr-un set de cinci soluții, în care cantitatea de diaminostilben crește de la 10 la 90% față de cantitatea de 4,4'-diaminodibenzil. În tabelul 1 sînt date concentrațiile soluțiilor de lucru.

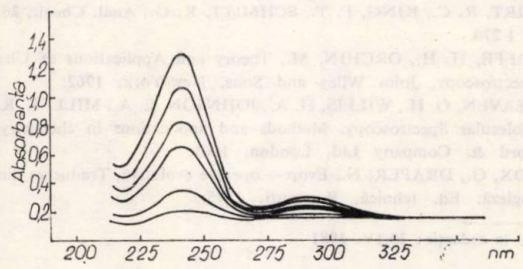


Fig. 1. Spectre de absorbție în UV a soluțiilor de DADB de diverse concentrații.

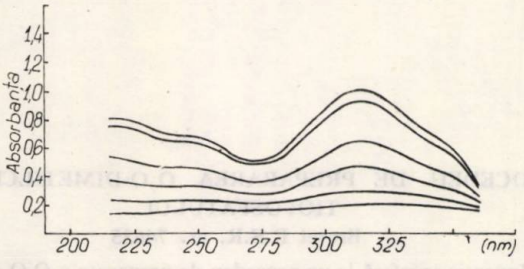


Fig. 2. Spectre de absorbție în UV a soluțiilor de DAS de diverse concentrații.

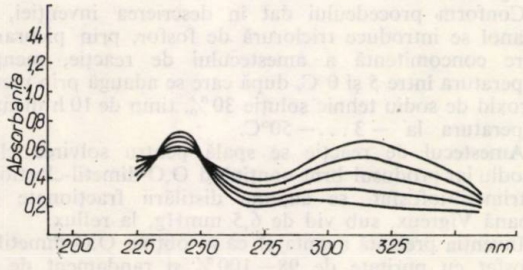


Fig. 3. Spectre de absorbție în UV a amestecurilor de DADB și DAS de diverse concentrații. Concentrația totală, $0{,}035.10^{-6}$ mol. ml^{-1}.

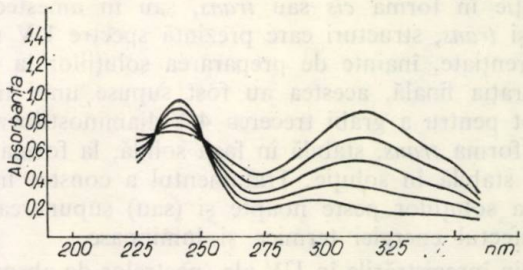


Fig. 4. Spectre de absorbție în UV a amestecurilor de DADB și DAS de diverse concentrații. Concentrația totală, $0{,}050.10^{-6}$ mol. ml^{-1}.

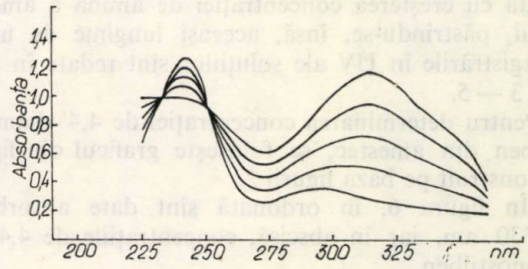


Fig. 5. Spectre de absorbție în UV a amestecurilor de DADB și DAS de diverse concentrații. Concentrația totală, $0{,}065.10^{-6}$ mol.ml^{-1}.

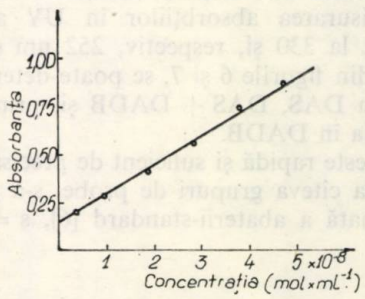


Fig. 6. Variația absorbției la 330 nm, în funcție de concentrația *cis*-4,4'-diaminostilbenului.

Tabelul 1

CONCENTRAȚIILE SOLUȚIILOR DE 4,4'-DIAMINOSTILBEN ȘI 4,4'-DIAMINODIBENZIL

Nr. crt.	Diamino-stilben, mol/ml · 10^{-6}	%, față de DADB + + DAS	Diamino-dibenzil, mol/ml · 10^{-6}	%, față de DAS + + DADB	Total, mol/ml · 10^{-6}
1	0,0035	10	0,0315	90	0,035
2	0,0105	30	0,0245	70	0,035
3	0,0175	50	0,0175	50	0,035
4	0,0245	70	0,0105	30	0,035
5	0,0315	90	0,0035	10	0,035
6	0,0050	10	0,0450	90	0,050
7	0,0150	30	0,0350	70	0,050
8	0,0250	50	0,0250	50	0,050
9	0,0350	70	0,0150	30	0,050
10	0,0450	90	0,0050	10	0,050
11	0,0065	10	0,0585	90	0,065
12	0,0195	30	0,0455	70	0,065
13	0,0325	50	0,0325	50	0,065
14	0,0455	70	0,0195	30	0,065
15	0,0585	90	0,0065	10	0,065

Întrucît 4,4'-diaminostilbenul se poate afla în soluție în forma *cis* sau *trans*, sau în amestec de *cis* și *trans*, structuri care prezintă spectre UV mult diferențiate, înainte de prepararea soluțiilor la concentrația finală, acestea au fost supuse unui tratament pentru a grăbi trecerea 4,4'-diaminostilbenului din forma *trans*, stabilă în fază solidă, la forma *cis*, mai stabilă în soluție. Tratamentul a constat în lăsarea soluțiilor peste noapte și (sau) supunerea lor la efectul energiei termice și luminoase.

Din înregistrările în UV ale spectrelor de absorbție a soluțiilor preparate conform tabelului 1, se constată că pentru toate cele trei grupuri punctul izosbestic se află la 252 nm; absorbția punctului crește odată cu creșterea concentrației de amină a amestecului, păstrîndu-se, însă, aceeași lungime de undă. Înregistrările în UV ale soluțiilor sînt redate în figurile 3 — 5.

Pentru determinarea concentrației de 4,4'-diaminostilben din amestec, se folosește graficul din figura 6, construit pe baza figurii 2.

În figura 6, în ordonată sînt date absorbțiile la 330 nm, iar în abscisă, concentrațiile de 4,4'-diaminostilben.

Folosind înregistrările din figurile 3 — 5, se construiește graficul din figura 7, în care, pe ordonată sînt date absorbțiile la 252 nm, iar pe abscisă, concentrația totală de diamine (DADB + DAS).

Prin măsurarea absorbțiilor în UV ale soluției de analizat la 330 și, respectiv, 252 nm și folosirea graficelor din figurile 6 și 7, se poate determina concentrația în DAS, DAS + DADB și, prin diferență, concentrația în DADB.

Metoda este rapidă și suficient de precisă. Prin utilizarea ei la cîteva grupuri de probe, s-a găsit o valoare estimată a abaterii-standard [6], s = 0,3.

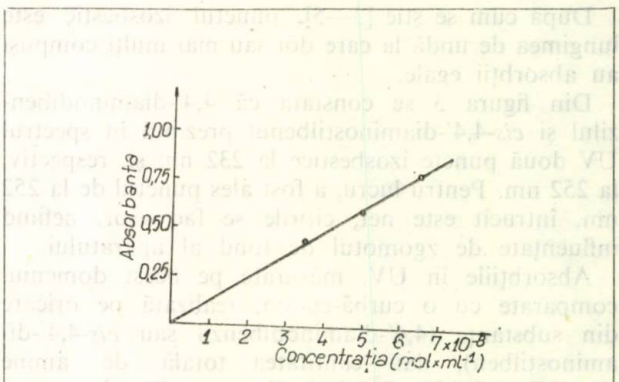


Fig. 7. Variația absorbției la 252 nm, în funcție de concentrația amestecului de diamine (DADB + DAS).

Determinările au fost făcute cu un spectrofotometru în UV, UNICAM, tip. SP. 800. Au fost folosite cuve de 10 mm, iar drept solvent s-a utilizat alcool metilic.

Bibliografie

1. CARACULACU, A., BEȘTIUC, L., POPESCU, V., DAMIAN, A., Brevet R.S.R. nr. 67186, 1977.
2. BARBĂLATĂ, A., STOICA, GH., CARACULACU, A., IDRICEANU, S., Rev. Chim. **29**, 1978, p. 771.
3. HIRT, R. C., KING, F. T., SCHMITT, R. G., Anal. Chem., **26**, 1954, p. 1 270.
4. JOFFE, H. H., ORCHIN, M., Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley and Sons, New-York, 1962.
5. BEAVEN, G. H., WILLIS, H. A., JOHNSON, E. A., MILLER, R. G. J., Molecular Spectroscopy. Methods and applications in chemistry, Heyword &. Company Ltd, London, 1961.
6. BOX, G., DRAPER, N., Evop — operare evolutivă, Traducere din limba engleză. Ed. tehnică, București, 1975.

Intrat în redacție: 20.IV. 1981

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A 1-CLOR-2-(DICLORFENILMETIL)-BENZENULUI

Brevet R.S.R. nr. 74463

Invenția se referă la un procedeu de obținere a 1-clor-2-(diclorfenilmetil)-benzenului, intermediar la sinteza 1-[(2-clorfenil)-difenilmetil)-1-H-imidazolului, care este un fungicid cu spectru larg de acțiune.

Conform invenției 1-clor-2-(diclorfenilmetil)-benzenul se obține prin reacția 2-clorbenzofenonei cu pentaclorura de fosfor la temperatura de 80—110°C, timpul de reacție fiind de 6—13, h iar raportul molar dintre reactanți de 1:1,1. Pentaclorura de fosfor se introduce în mediul de reacție ca atare sau se formează in situ din triclorură de fosfor și clor gazos.

Invenția prezintă avantajul că produsul 1-clor-2-(diclorfenilmetil)-benzen se obține cu puritatea de minimum 95% și cu randament de 93—96%.

Dosar nr. 94782
Data înregistrării: 26.07.1978
Data publicării: 30.05.1980
Int. Cl[2]: C07C25/02
Titular: Întreprinderea de medicamente-București

PROCEDEU DE PREPARAREA O,O-DIMETILCLORTIOFOSFATULUI

Brevet R.S.R. nr. 74635

Invenția se referă la un procedeu de preparare a O,O-dimetilclortiofosfatului cu formula $(CH_3O)_2P(S)Cl$, care este un intermediar important în sinteza multor insecticide fosfororganice.

Conform procedeului dat în descrierea invenției, peste metanol se introduce triclorură de fosfor, prin picurare, cu răcire concomitentă a amestecului de reacție, menținînd temperatura între 5 și 0°C, după care se adaugă prin picurare, hidroxid de sodiu tehnic soluție 30%, timp de 10 h menținînd temperatura la —3 . . . — 50°C.

Amestecul de reacție se spală pentru solvirea clorurii de sodiu iar produsul brut conținînd O,O-dimetil-clortiofosfat și trimetiltiofosfat, se supune distilării fracționate într-o coloană Vigreux, sub vid de 6,5 mmHg, la reflux.

Invenția prezintă avantajul că se obține O,O-dimetil-clortiofosfat cu puritate de 98—100% și randament de 75%, fără risc de explozie.

Dosar nr. 96897
Data înregistrării: 15.03.1979
Data publicării: 30.08.1980
Int. Cl[3]: C07F9/20
Titular: Întreprinderea chimică Turda, județul Cluj

VASILE IOSOF
VASILICA NEACȘU

Determinarea principalilor constituenți ai silicaților de mangan prin metoda spectrometriei de absorbție atomică

C.Z.543.51:546.711:546.28:546.41:546.46

Se propune o metodă rapidă, simplă și precisă, prin spectrometrie de absorbție atomică, pentru determinarea manganului, silicei, magneziului, calciului, fierului și a aluminiului din silicații de mangan. Aceste elemente sînt direct determinate, în soluțiile obținute, prin topire cu metaborat de litiu. Interferențele sînt eliminate prin folosirea standardelor, cu o compoziție similară cu aceea a probelor analizate, precum și prin folosirea stronțiului, ca element relaxant. Metoda a fost verificată pe o probă standard, rezultatele noastre fiind în bună concordanță cu valorile etalonului.

A rapid, simple and precise atomic absorption spectrometry method is proposed for the determination of manganese, silica, magnesium, calcium, iron and aluminium in manganese silicates. These elements are directly determined in solutions from the lithium metaborate flux fusion. Interferences are eliminated by using standards of similar composition to those of the analysed samples and by using strontium as releasing element. The method was proved on a standard-sample and the results are in good agreement with proved values.

Предлагается ускоренный, простой и прецизионный метод спектрометрии атомной абсорбции для определения марганца, кремния, магния, кальция, железа и алюминия в силикатах марганца. Дозировка осуществляется непосредственно в растворах, полученных плавлением с метаборатом лития. Интерференции элиминируются с помощью стандартов, имеющих состав, подобный составу анализируемых образцов, а также использованием стронция в качестве релаксирующего элемента. Метод проверялся на стандартном образце. Наши результаты хорошо сопоставлялись с данными сертификата.

Pentru țara noastră silicații de mangan pot constitui în viitor o sursă principală de obținere a manganului, deoarece au un conținut destul de ridicat de oxid de mangan.

Rocile purtătoare de silicați de mangan și de fier au fost studiate de numeroși cercetători [1, 2], atît în scopul valorificării, cît și al efectuării de studii structurale privind originea acestor zăcăminte [3, 4]. Pînă în prezent, pentru evaluarea concentrației de SiO_2, Al_2O_3, MnO, CaO, MgO, Fe_2O_3, constituenții principali ai silicaților și ai minereurilor de mangan, au fost folosite metode clasice de dozare gravimetrice și complexometrice, metode extrem de laborioase, care necesită separări repetate ale manganului, care interferă în determinările ulterioare ale calciului, magneziului și aluminiului [5].

Se propune o metodă prin care se elimină aceste dezavantaje, și care este mult mai rapidă și precisă, toate elementele fiind determinate direct prin metoda spectrometriei de absorbție atomică. Pentru dezagregarea probelor a fost folosit metaboratul de litiu [6] și un raport probă : flux de 1 : 5, dizolvarea boraților efectuîndu-se într-o soluție de NHO_3 10% v/v și glicerină 0,6% v/v. Ca agent de relaxare a fost folosit stronțiul, în concentrație de 1000 μg/ml.

Reactivi și aparatură

— metaborat de litiu anhidru;
— azotat de stronțiu anhidru;
— acid azotic ($d = 1{,}42$);
— spectrometru de absorbție atomică Varian Techtron AA6D.

Prepararea soluțiilor stoc și a standardelor de referință

Soluțiile-stoc de Al, Fe, Mg, Ca, Mn, Si au fost obținute prin dizolvarea în NHO_3 1 N a metalelor, oxizilor sau carbonaților de puritate spectrală, livrați de firma Johnson Matthey Ltd.

Al_2O_3 (200 μg / ml). Se dizolvă 0,05292 g bandă de aluminiu, într-un volum minim de acid clorhidric. Se evaporă la sec și apoi se reia cu acid azotic și se diluează la 100 ml.

Fe_2O_3 (2000 μg / ml). Se dizolvă 0,2000 g Fe_2O_3 în acid clorhidric, se reia cu acid azotic și se diluează la 100 ml.

Chim. VASILE IOSOF și chim. VASILICA NEACȘU, Întreprinderea de geologie și geofizică — București.

Tabelul 1

CONDIȚII DE DETERMINARE

Element	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Mn
Lungimea de undă, nm	251,6	309,3	372,0	422,7	285,2	403,1
Fanta, nm	0,1	0,5	0,2	0,5	0,2	0,2
Flacăra	$C_2H_2-N_2O$	$C_2H_2-N_2O$	aer — C_2H_2	$C_2H_2-N_2O$	aer — C_2H_2	aer — C_2H_2

MgO (2000 μg / ml). Se dizolvă 0,2000 g MgO în acid azotic și se diluează la 100 ml.

CaO (2000 μg / ml). Se dizolvă 0,35695 g $CaCO_3$ în acid azotic și se diluează la 100 ml.

MnO (5000 μg / ml). Se dizolvă 0,53759 g Mn_3O_4 în NHO_3, adăugîndu-se cîteva picături de H_2O_2. Se diluează la 100 ml.

SiO_2 (4000 μg / ml) și MnO (2000 μg / ml). Se cîntăresc 0,2000 g SiO_2 și 0,1075 g Mn_3O_4 în creuzet de platină, se amestecă cu 1 g metaborat de litiu și se topesc în cuptor la 1000°C. Se dizolvă în acid azotic 10% v/v și se diluează la 50 ml. Acest etalon se reînnoiește lunar din cauza precipitării silicei la concentrații mai mari de 1000 μg/ml.

Determinările au fost efectuate asupra piroxmangitului și rodonitului, minerale care apar frecvent în strînsă asociație, fiind de asemenea mineralele cele mai comune întîlnite în minereurile de mangan din țara noastră.

Pentru determinarea elementelor respective din aceste minereuri se prepară un set de soluții standard (prin pipetare din soluțiile stoc) avînd compoziția cuprinsă în limitele acestor silicați, și anume: MnO: 30—55%, SiO_2 40—50%, Fe_2O_3 0,5—15%, CaO 0,5—5%, MgO 0,5—5%, Al_2O_3 0,2—3%.

La gama de etaloane preparate se adaugă metaborat de litiu și acid azotic, corespunzător soluțiilor de analizat.

Silicații de mangan, ca, de altfel, și minereurile de mangan, se analizează, în principal, pentru următoarele elemente: Mn, Fe, Si, Ca, Mg, Al. Celelalte elemente Ti, Na, K se găsesc în urmă [7].

Modul de lucru

0,1000 g probă fin mojarată (< 100 mesh) se amestecă cu 0,5 g metaborat de litiu într-un creuzet de platină iar amestecul se topește la 1000°C în cuptor electric timp de 20 minute. Topitura rezultată se dizolvă adăugînd în creuzet 20 ml de soluție conținînd pentru 1000 ml soluție: 100 ml HNO_3; 6,0381 g $Sr(NO_3)_2$ și 60 ml glicerină. Dizolvarea este facilitată prin agitare la temperatura de 40—50°C la un agitator magnetic.

Soluția obținută se transvazează într-un balon de 50 ml și se aduce la semn cu apă distilată. Această soluție este folosită direct pentru determinarea aluminiului.

Pentru determinarea celorlalte elemente, Mn, Si, Ca, Mg și Fe, este necesară o diluție corespunzătoare domeniului de lucru al aparatului, în cazul acesta de 1 : 10.

În acest scop se pipetează 10 ml din soluția inițială la balon de 100 ml adăugîndu-se 0,5 ml HNO_3 și 9 ml soluție de $Sr(NO_3)_2$ conținînd 10 000 μg Sr / ml, astfel încît concentrația finală în stronțiu să fie de 1 000 μg/ml.

Soluțiile obținute se aspiră în flacăra aparatului, citindu-se direct conținutul elementelor prin comparație cu a etaloanelor sintetice cu concentrații apropiate de ale probelor de analizat.

Interferențele dintre elemente sînt eliminate atît prin compararea concentrațiilor față de etaloane sintetice cu compoziție apropiată, cît și prin folosirea stronțiului ca relaxant.

Rezultate și discuții

Silicații de mangan sînt deseori constituenții principali ai rocilor manganifere. Din această grupă sînt prezente în zăcămintele de mangan, următoarele minerale în ordinea preponderenței lor: spessartin, tefroit, piroxmangit, rodonit, dannemorit.

Metoda a fost aplicată asupra piroxmangitului și rodonitului dar ea poate fi extinsă asupra întregii grupe de minerale.

Pentru a se obține o bună precizie, au fost stabilite condițiile optime de determinare, corespunzătoare fiecărui element (tabelul 1).

La determinarea manganului și fierului, elemente ce se găsesc în concentrații ridicate în acești silicați, se folosesc pe lîngă diluția propusă de 1:10, lungimile de undă de rezonanță mai puțin sensibile, și anume, pentru fier s-a selectat $\lambda = 372{,}0$ nm, iar pentru mangan $\lambda = 403{,}1$ nm. De asemenea, se menționează necesitatea folosirii unei flăcări reducătoare de acetilenă — N_2O, pentru determinarea siliciului, aluminiului și calciului, a unei flăcări stoichiometrice de aer — C_2H_2, pentru determinarea manganului, și a unei flăcări oxidante aer—acetilenă, pentru determinarea fierului și magneziului. Pentru aprecierea justeței metodei propuse se prezintă în tabelul 2 valorile obținute pentru minereul de mangan 44 G din Uniunea Sovietică, atestat ca standard CAER, acesta prezentînd o compoziție chimică apropiată de a silicaților de mangan studiați. Valoarea etalonului a fost obținută prin metode clasice de dozare și reprezintă media valorilor obținute de 16 laboratoare.

În cazul determinărilor prin spectrometrie de absorbție atomică s-au efectuat mai multe citiri pentru fiecare element, luîndu-se media acestora [8].

Tabelul 2

REZULTATE COMPARATIVE, % gr.

Proba 44 G	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO
1	10,50	1,65	1,80	3,17	1,99	57,20
2	10,60	1,67	1,90	3,20	2,05	57,30
3	10,90	1,70	1,80	3,21	2,04	56,90
4	11,00	1,68	1,90	3,22	2,05	57,20
5	10,70	1,74	1,90	3,26	2,06	57,40
Media	10,74	1,68	1,86	3,21	2,03	57,20
Deviaţie-standard	0,21	0,03	0,06	0,03	0,02	0,19
Deviaţie relativă	1,93	2,10	2,94	1,02	1,07	0,32
Valoarea etalonului	10,94	1,67	1,87	3,22	2,08	56,89

Rezultatele obţinute sînt în bună corelaţie cu valorile certificate, iar deviaţia-standard şi cea relativă calculate pentru fiecare element confirmă buna precizie a determinărilor [9].

Concluzii

Metaboratul de litiu folosit constituie un flux foarte activ atît pentru dizolvarea minereurilor de mangan, cît şi pentru dizolvarea bioxidului de siliciu.

Dezagregarea bioxidului de siliciu a fost facilitată prin amestecarea acestuia cu bioxid de mangan.

Metoda propusă pentru determinarea principalilor constituenţi prin metoda spectrometriei de absorbţie atomică este simplă, putînd fi aplicată la analizele de serie şi precisă, putînd fi folosită la interpretarea geochimică a compoziţiei minereurilor de mangan.

Bibliografie

1. IANOVICI, V. St. Cerc. Geol. Geofiz. Geogr. Seria Geologie, 13, nr. 1 1968, p. 131.
2. BĂLAN, M. Mineralogia zăcămintelor manganifere de la Iacobeni, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1976, p. 53.
3. LEE, D. E. Stanford University Publications, University Series, Geol. Sci., 5, 1955.
4. DEER, W. A. Rock Forming Minerals 2 — Chain Silicates, Ed. Longmaans, London, 1963, p. 86.
5. MAXWELL, J. H. Rock and Mineral Analysis. Interscience Publish., New York — London — Sydney, 1968, p. 115.
6. INGAMELLO, C. O. Analyt. Chim. Acta, 52, 1970, p. 323.
7. DEMETRESCU, A. M. Analiza tehnică a minereurilor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 307.
8. PINTA, M. Spectrométrie d'absorption atomique, 2, Applications à l'analise chimique, Masson et C-ie Edit., Paris, 1971, p. 315.
9. MERCY, E. L. P. Geochim. et Cosmochim. Acta, 9, p. 161.

Intrat în redacţie: 1. XII. 1981

brevete

COMPOZIŢIE PE BAZĂ DE POLIMERI ACRILICI PENTRU ÎNLOCUITORI DE PIELE
BREVET R.S.R. nr. 70926

Invenţia se referă la o compoziţie pe bază de polimeri acrilici pentru înlocuitori de piele.

Prin procedeul conform invenţiei compoziţia este constituită dintr-o componentă acrilică, în proporţie de 10—90% conţinînd 10—30 părţi acrilonitril, 63—87 părţi acrilat de butil, 2—4 părţi metilolacrilamidă şi 1—3 părţi acid acrilic sau metacrilic şi o componentă metacrilică în proporţie de 90—10%, conţinînd 10—30 părţi metacrilat de metil, 63—87 părţi acrilat de etil, 2—4 părţi metilolacrilamidă, 1—3 părţi N-metoximetilacrilamidă.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— obţinerea emulsiilor nitrilice şi metacrilice se realizează simplu prin procedee clasice de polimerizare în emulsie;

— amestecarea lor se face în orice proporţie;

— se obţine o gamă largă de proprietăţi, ca: elasticitate, rezistenţă la solvenţi, permeabilitate la vapori de apă, rezistenţa la rupere;

— ambele emulsii, cît şi amestecul lor prezintă o foarte bună stabilitate în timp.

Dosar Nr. 88140
Data înregistrării: 19.10.1976
Data publicării: 20.08.1981

Int. Cl²: CO8L25/12
Titular: Întreprinderea chimică-Rîşnov. Judeţul Braşov

ELENA MORARU
TEODOR HODIŞAN
COSTEL SÂRBU

Utilizarea kieselgurului indigen ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire. Separarea zaharurilor

C.Z. 543. 544: 547. 458.2

Se prezintă rezultatele obţinute la separarea unor zaharuri (galactoză, zaharoză, maltoză, fructoză, rafinoză, glucoză, lactoză), utilizînd o nouă fază staţionară indigenă (kieselgur). Rezultatele obţinute, comparativ cu silicagelul R, atestă posibilitatea folosirii acestuia în cromatografia pe strat subţire.

The results obtained in the separation of some sugars (galactose, zaharose, maltose, fructose, raffinose, glucose, lactose), using a new indigene stationary phase (kieselgur) are presented. The comparative results, obtained with silicagel R, certify the possibility of using it in the thin layer chromatography.

В работе описываются результаты, полученные при разделении некоторых сахаров (галактоза, сахароза, мальтоза, фруктоза, рафиноза, глюкоза, лактоза) с помощью новой стационарной фазы собственого происхождения (кизельгур). Полученные результаты, в сравнении с силикагелем R, подтверждают возможность его применения в тонкослойной хроматографии.

Zaharurile constituie o clasă de substanţe foarte răspîndite în natură, fiind produse atît de plante, cît şi de animale. Fiind foarte asemănătoare din punct de vedere structural, zaharurile au proprietăţi chimice similare, fapt ce duce la o îngreuiere a separării amestecurilor complexe, în vederea determinării cantitative sau a caracterizării componenţilor individuali.

În lucrare s-a pus problema utilizării unei faze staţionare noi (kieselgur indigen), în scopul separării unui amestec complex de zaharuri. Problema obţinerii de noi faze staţionare, care să acopere separarea unui număr cît mai mare de clase de substanţe, se pune, de fapt, şi sub aspectul înlocuirii cu produse indigene a suporturilor similare din import.

Pentru separarea amestecului de zaharuri, cele mai bune rezultate s-au obţinut prin metodele cromatografice. Astfel, la început, s-a utilizat cromatografia pe hîrtie [1—5], care, însă, prezintă dezavantajul că este înceată, necesitînd pentru eluţie mai mult de 30 ore. Cromatografia prin schimb ionic [6—8] a reuşit o scurtare a timpului de analiză pînă la aproximativ 8 ore, obţinîndu-se rezultate bune, mai ales în cazul mono- şi di-zaharidelor. Se folosesc, în general, schimbători de ioni puternic anionici, iar componenţii sînt eluaţi din coloană cu gradient de fază mobilă de: borat, alcool etilic, în apă, clorură de sodiu etc.

Cromatografia de gaze [9—11] este, însă, considerabil mai rapidă, necesitînd numai 30—40 min/probă. Pentru ca determinările să fie posibile, zaharurile sînt transformate în compuşi adecvaţi, prin silanizare, sau în acetaţi aldolici. Aceşti compuşi prezintă, însă, unele dezavantaje: primii sînt sensibili la umezeală, iar ultimii dau derivaţi identici pentru anumite perechi de zaharuri.

Cromatografia pe strat subţire [12—34] este tehnica utilizată cel mai frecvent pentru separarea şi determinarea cantitativă a zaharurilor. Deşi nu are rapiditatea cromatografiei de gaze, pe aceeaşi placă, însă, se pot analiza mai multe probe (6—15), ceea ce face ca pentru anumite determinări — de exemplu în situaţii de control — cromatografia pe strat subţire să aibă o putere de analiză pe unitatea de timp mai mare decît cromatografia de gaze.

Partea experimentală

În lucrare s-a studiat un amestec format din următoarele zaharuri: galactoză, zaharoză, maltoză, fructoză, rafinoză, glucoză şi lactoză. Soluţia apoasă a acestora s-a obţinut prin dizolvarea a 10 mg din fiecare component în 2 cm^3 apă distilată, aplicîndu-se pe placă 1 μl (5 μg) din fiecare probă. Ca reactiv de vizualizare s-a folosit sistemul [35]: anilină—alcool etilic—acid fosforic-benzen (0,1 : 20 : 1 : 75 vol/vol. După developare şi uscare, plăcile pulverizate cu acest reactiv se păstrează în etuvă timp de 5 min., la o temperatură de 120—140°C. Faza staţionară (kieselgurul indigen), care are următoarea compoziţie chimică: SiO_2 (79,77%), Al_2O_3 (8,64%), Fe_2O_3 (2,61%), produse volatile eliminate prin calcinare (4,98%), CaO (0,98%), MgO (0,82%), K_2O (0,32%),

Chim. ELENA MORARU, Institutul de chimie — Cluj-Napoca.
Chim. TEODOR HODIŞAN, Facultatea de tehnologie chimică—Cluj-Napoca.
Chim. COSTEL SÂRBU, Institutul politehnic—Cluj-Napoca.

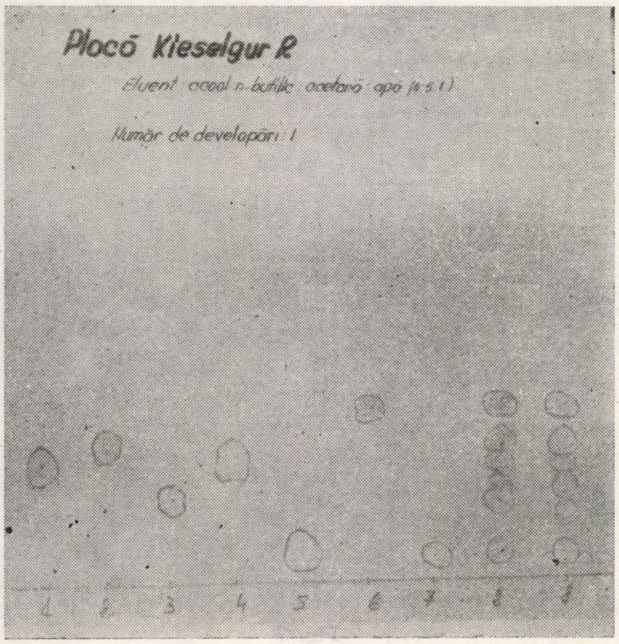


Fig. 1

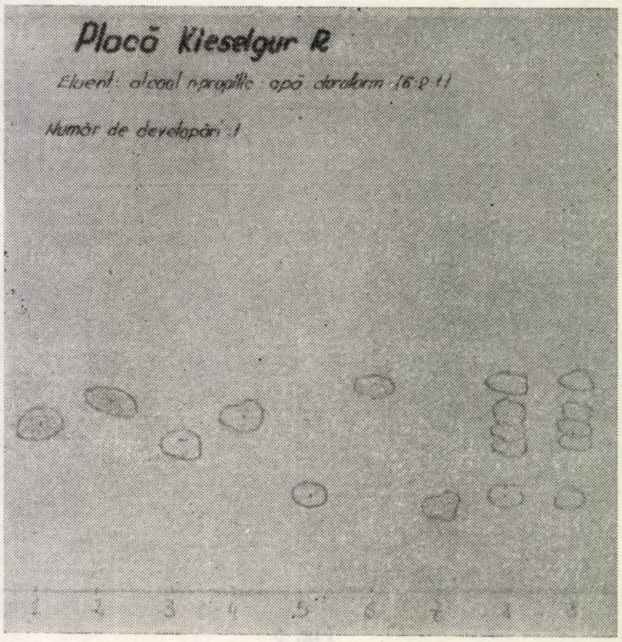


Fig. 3

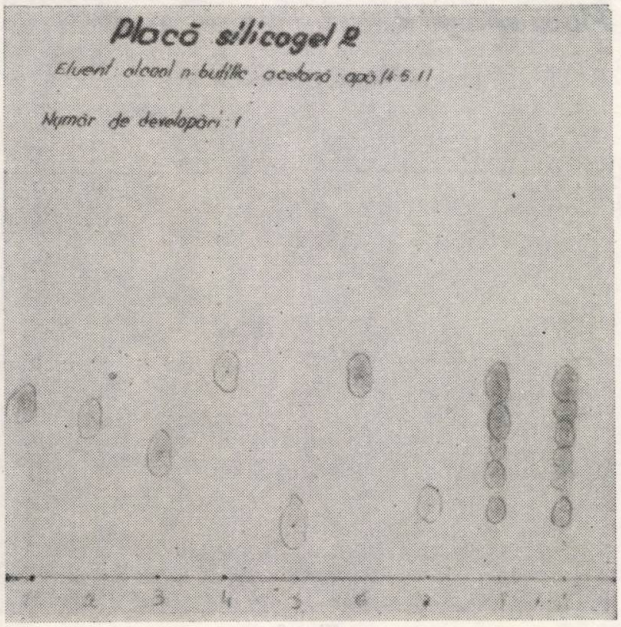


Fig. 2

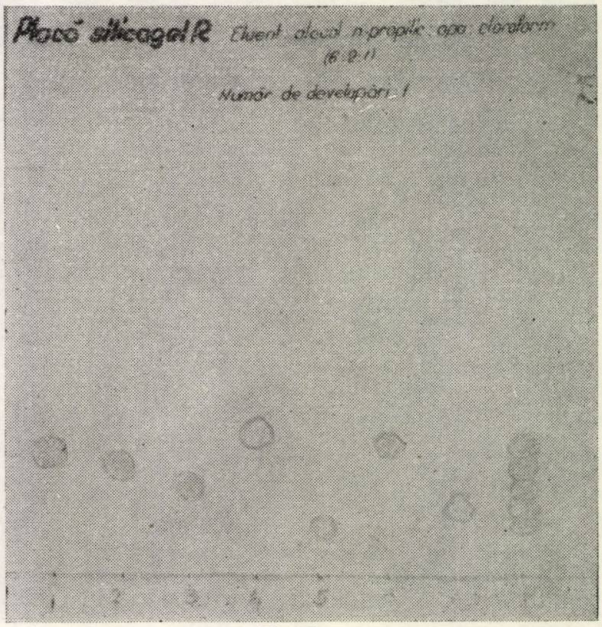


Fig. 4

Na_2O (1,50%) și TiO_2 (0,34%), a fost măcinată, spălată cu HCl 1:1 pînă la liber de Fe^{3+} și apoi adusă la granulometria corespunzătoare pe strat subțire (10—40 μm).

I s-au determinat, apoi, mărimile:

- suprafața specifică = 56,0 m^2/g
- volumul porilor (0—300 Å) = 0,21 cm^3/g
- repartiția mărimii porilor:

0—15 Å	0%
15—25 Å	10,30%
25—50 Å	7,90%
50—100 Å	13,08%
100—300 Å	67,72%

Din materialul adus la o granulometrie corespunzătoare s-a preparat o suspensie în apă, care s-a aplicat sub forma unui strat subțire de 0,25 mm pe plăci de sticlă.

Avantajul major pe care îl aduce această nouă fază staționară este în legătură cu compactitatea deosebită cu care migrează zonele. Developările s-au făcut comparativ cu silicagelul-*R*, utilizîndu-se două sisteme de fază mobilă.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele obținute la separarea amestecului considerat, cînd s-a folosit ca fază mobilă sistemul: alcool *n*-butilic—acetonă—apă (4 : 5 : 1 vol/vol).

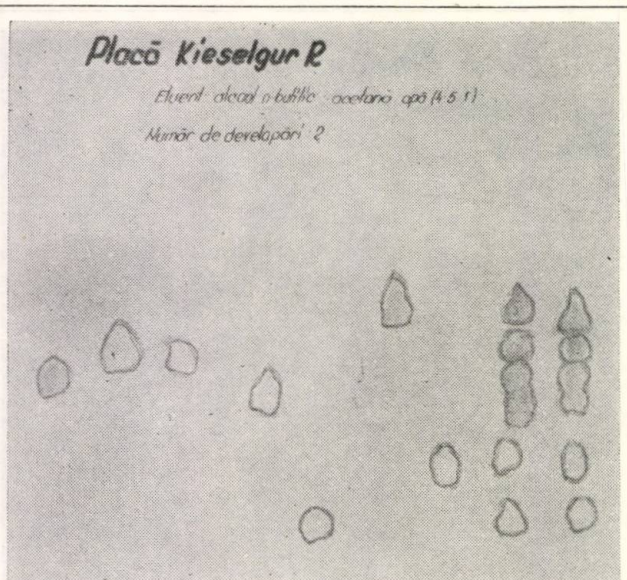


Fig. 5

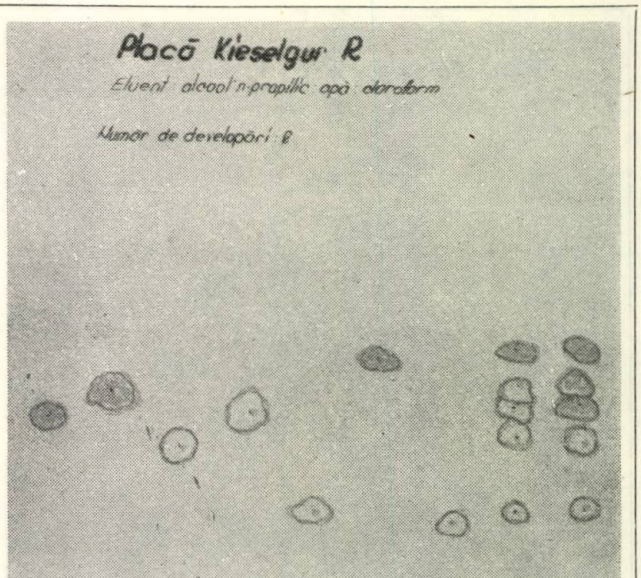


Fig. 7

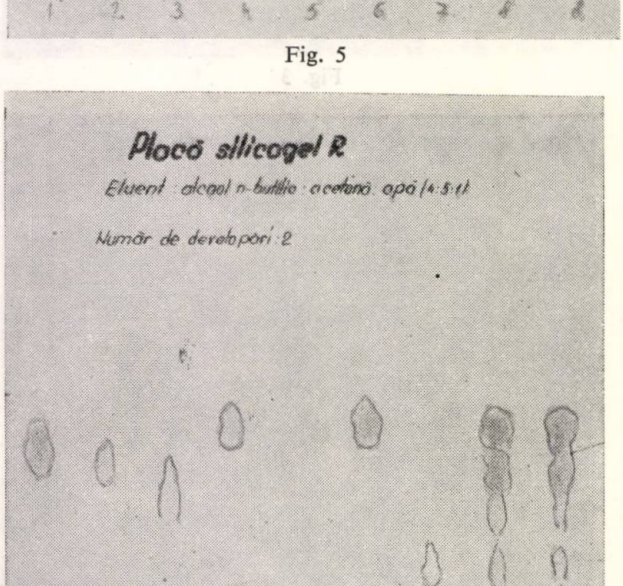


Fig. 6

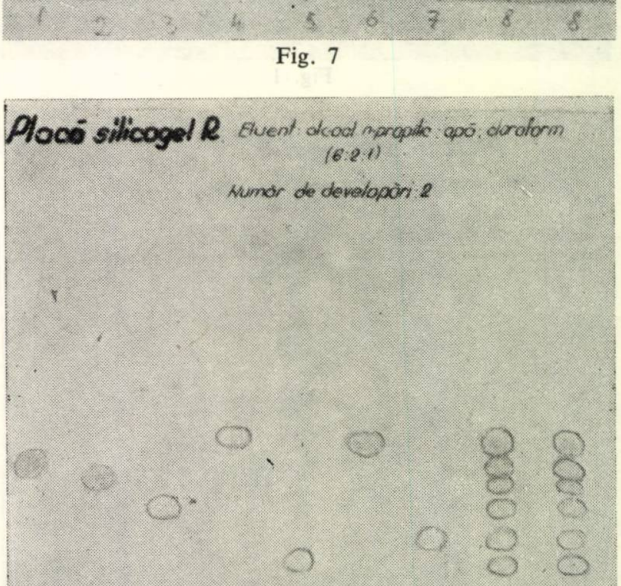


Fig. 8

Tabelul 1

VALORILE $R_f \times 100$ ALE AMESTECULUI CONSIDERAT PE SILICAGEL-R ŞI KIESELGUR ÎN SISTEMUL DE ELUENT ALCOOL *n*-BUTILIC-ACETONĂ-APĂ (4 : 5 : 1 VOL./VOL.)

Nr. crt.	Component	Silicagel — R		Kieselgur	
		număr de developări			
		1	2	1	2
1	Galactoză	43	60	28	52
2	Zaharoză	39	54	33	60
3	Maltoză	30	48	19	56
4	Fructoză	50	65	32	49
5	Rafinoză	12	19	4	17
6	Glucoză	50	66	42	73
7	Lactoză	18	29	6	28

Tabelul 2

VALORILE $R_f \times 100$ ALE AMESTECULUI CONSIDERAT PE SILICAGEL-R ŞI KIESELGUR ÎN SISTEMUL DE ELUENT ALCOOL *n*-PROPILIC-APĂ-CLOROFORM (6:2:1 VOL./VOL.)

Nr. crt.	Component	Silicagel — R			Kieselgur		
		număr de developări					
		1	2	3	1	2	3
1	Galactoză	30	50	67	40	44	75
2	Zaharoză	27	47	62	46	50	84
3	Maltoză	22	39	56	36	38	71
4	Fructoză	35	57	76	41	46	79
5	Rafinoză	10	26	40	23	28	64
6	Glucoză	33	54	71	50	59	92
7	Lactoză	16	32	49	19	21	57

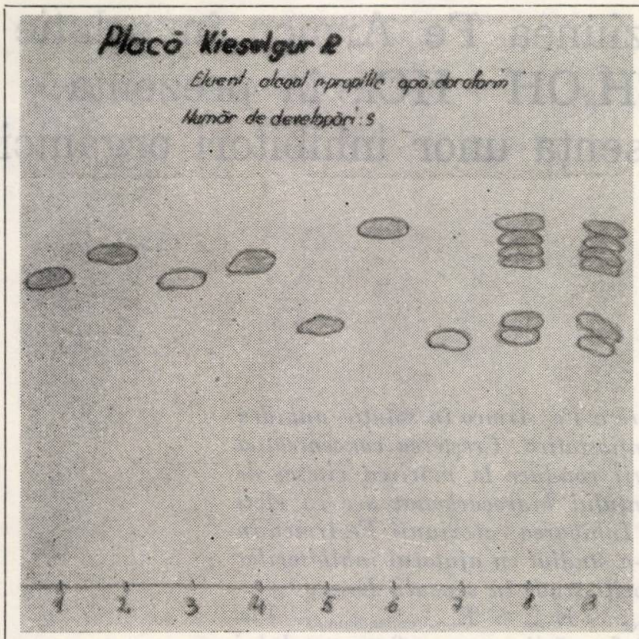


Fig. 9

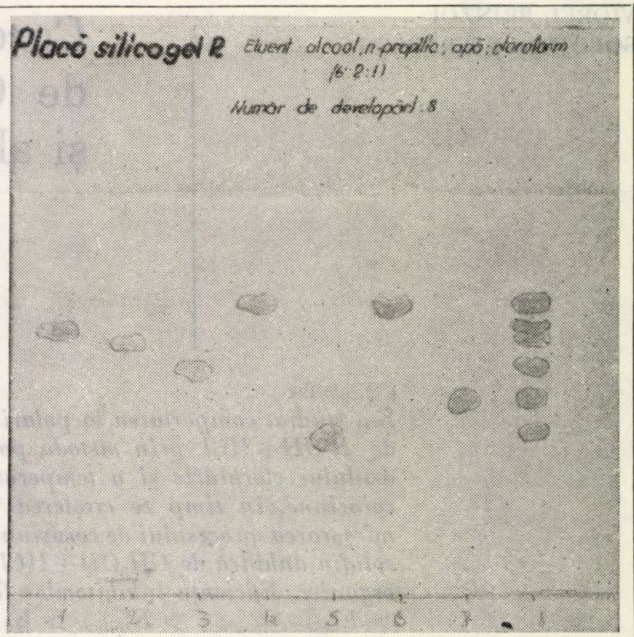


Fig. 10

Din datele prezentate, precum și din analiza plăcilor, s-a constatat că separările obținute nu sînt cantitative, motiv pentru care în același sistem de fază mobilă s-au efectuat cîte două developări succesive. Rezultatele, prezentate comparativ pentru cele două faze staționare utilizate, arată că gradul de separare obținut în cazul kieselgurului indigen nu este inferior celui obținut pe silicagel.

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele obținute pe aceleași faze staționare, utilizînd însă un alt sistem de fază mobilă: alcool *n*-propilic—apă—cloroform (6 : 2 : 1 vol/vol). Intrucît nici după două eluții succesive nu s-a realizat o separare satisfăcătoare, în acest sistem de fază mobilă s-a încercat o developare triplă, după care separarea celor șapte componenți studiați a fost satisfăcătoare (zonele cele mai puțin separate erau tangente).

În concluzie, se poate afirma că această nouă fază staționară indigenă poate fi folosită cu bune rezultate la separarea zaharurilor, urmînd ca, în continuare, să fie testată și pe alte clase de substanțe.

Bibliografie

1. KRISHNAMURTY, H. G., KIRISHNASWAMI, L., J. Chromatog., **114**, 1975, p. 286.
2. CIFONELLI, J. A., SMITH, F., Analyt. Chem., **26**, 1954, p. 1132.
3. HANDA, S., KAKIMOTO, K., KAKEHI, K., TAKIURA, K., Analyt. Chim. Acta, **64**, 1973 p. 310.
4. KUUTSON, C. A., Carbohyd Res., **43**, 1975, p. 225; Analyt Abstr., **28**, 1975, 6D 42.
5. JARVIS, M. C., DUNCAN, H. J., J. Chromatog., **92**, 1975, p. 454.
6. KEILCH, G., ZIEGLER, D., HOPPE-SEYLER, S. Z. physiol. Chem. **356**, 1975, p. 417; Analyt. Abstr., **30**, 1976, 2D 130.
7. HOBBS, J. S., LAWRENCE, J. G., J. Chromatog., **72**, 1972, p. 311.
8. MUNDIEC, M., CHESHIRE, M. V., ANDERSON, H. A., Analyt. Biochem., **71**, 1976, p. 604.
9. WASHUETTE, J., RIEDERER, P., BANCHER, E., WURST, F., STEINER, K., Z. Lebensmittelunters. u-. Forsch, **155**, 1974, p. 77; Analyt. Abstr., **28**, 1975, 2F 5.
10. CHAN HARVEY, T., jun., LEE CURTIS, W. Q., J. Food Sci., **40**, 1975, p. 892.
11. ROBERT, C. W., KOONIG, H. S., MERRILL, C.P.S., PERRIM, H. N. Textile Res. J., **46**, 1976, p. 375.
12. PETRE, R., DENNIS, R., JACKSON, B. P., JETHWA, K. R., Planta med., **21**, 1972, p. 81; Analyt. Abstr., **23**, 1972, 4758.
13. HOTON-DORGE, M., De WACHTER, M., J. Pharm. Belg., **30**, 1975, p. 405; Analyt. Abstr., **31**, 1976, 2C 26.
14. GRAFE, J. E., Chromatographia, **5**, 1972, p. 307.
15. LOMBARD, A., J. Chromatog., **26**, 1967, p. 283.
16. NUHN, P., SCHILLING, E., Pharmazie, **28**, 1973, p. 484.
17. KRAUSE, T., TEUBNER, N., Holzforschung, **27**, 1973, p. 123; Analyt. Abstr., **27**, 1974, 2663.
18. TOHIERSCH, B., SCHOVALE, K., Pharmazie, **29**, 1974, p. 484.
19. NURAK, D., ZLATKIS, A., J. Chromatog., **142**, 1977, p. 449.
20. HUMBEL, R., COLLART, M., Clinica Chim. Acta, **60**, 1975, p. 143.
21. KRATTCZYK, F., HELGER, R., BREMER, H. J., Clinica Chim. Acta, **42**, 1972, p. 303.
22. MALAIYANDI, M., BARRETTE, J. P., LANAUETTE, M., J. Chromatog., **101**, 1974, p. 155.
23. HANSEN, S. A., J. Chromatog., **105**, 1975, p. 388.
24. SCHAFFELER, K. J., MORAL du BOIL, P. J., J. Chromatog., **72**, 1972, p. 212
25. HANSEN, S. A., J. Chromatog., **107**, 1975, p. 224.
26. MEZZETTI, T., RUFINI, S. CUIFFINI, G., Minerva pediat., **23**, 9117, 1509; Analyt. Abstr., **23**, 1972, 1898.
27. MEZZETTI, T., LATO, M., RUFINI, S , RUFINI G. J Chromatog. **63**, 1971, p. 329.
28. BOUNIAS, M., PARIS, F., Analysis, **4**, 1976, p. 87.
29. WELCH, B. L., MARTIN, N., J. Chromatog., **72**, 1972, p. 359.
30. REMIZOVA, L. A., KOSHKINA, J. M., FAVORSKAYA, Fiz. Khim. **4**, 1973, p. 143; Analyt. Abstr. **27**, 1974, 152.
31. GHEBREGZABHER, M., RUFINI, S., CUIFFINI, G., LATO, M., J. Chromatog., **95**, 1974, p. 51.
32. De ZEEUW, R. A., DULL, G. G., J. Chromatog., **110**, 1979, p. 279.
33. MEZZETTI, T., GHEBREGZIABHIER, M., RUFFINI, S., CUIFFINI, G., LATO, M., J. Chromatog., **74**, 1973, p. 273.
34. TSCHIERSCH, B., SCHWABE, K., Pharmazie, **29**, 1974, p. 484.
35. MARAIS, J. P., J. Chromatog., **27**, 1967, p. 321.

Intrat în redacție: 10.VII.1981.

VIOREL BRÎNZOI
SOLOMON STERNBERG

Coroziunea Fe Armco în soluție de $CH_3OH + HCl$, în prezența și absența unor inhibitori organici

C.Z. 620.197

S-a studiat comportarea la polarizare a Fe Armco în soluție anhidră de R-OH+HCl prin metoda potențiostatică. Creșterea concentrației acidului clorhidric și a temperaturii conduce la mărirea vitezei de coroziune, în timp ce creșterea lanțului hidrocarbonat are ca efect micșorarea procesului de coroziune. Inhibarea coroziunii FeArmco în soluția anhidră de $CH_3OH+HCl$ s-a studiat cu ajutorul inhibitorilor organici. Eficiența inhibitorilor folosiți scade în sensul: $E_{ACOR-H} > E_{hexametilenimină} > E_{anilină} > E_{tiouree} > E_{uree} > E_{ortofenilendiamină}$. Puterea lor inhibitorie a fost atribuită formării pe suprafața metalului a unui film de adsorbție ce protejează metalul de mediul agresiv.

Using the potentiostatic method, the polarization behaviour of stainless steel type W. 1.4541 in anhydrous solutions of R-OH+HCl (where $R=CH_3$; C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9; C_5H_{11}) was studied. The increase of HCl concentration as well as of temperature leads to an increase of corrosion rate, while the increase of hydrocarbonate chain length leads to a decrease of the corrosion rate. The inhibition of the corrosion of Fe Armco in anhydrous solution of $CH_3OH+HCl$ was studied using organic inhibitors. The inhibition efficiency of the compounds decreased in the following way: $E_{ACOR-H} > E_{Hexamethylenimine} > E_{aniline} > E_{thiourea} > E_{urea} > E_{orthophenylendiamine}$.

Было изучено поведение при поляризации Fe Armco в безводном растворе $R—OH+HCl$ с помощью потенциостатического метода. Рост концентрации хлористого водорода и температуры ведет к повышению скорости коррозии, в то время как рост углеводородной цепи приводит к ослаблению процесса коррозии. Ингибирование коррозии Fe Armco в безводном растворе $CH_3OH+HCl$ изучалось с помощью органических ингибиторов. Эффективность использованных ингибиторов падает в ряду: $E_{ACOR-H} > E_{гексаметиленимин} > E_{анилин} < E_{тиомочевина} > E_{мочевина} < E_{ортофенилендиамин}$. Их ингибирующая способность приписывалась образованию на поверхности металла адсорбционной пленки, защищающей металл от агрессивной среды.

Metalele mai puțin active sînt mai greu accesibile și mai scumpe, astfel încît trebuie folosite și metalele comune, care sînt mai mult expuse coroziunii. Protejarea acestor metale se realizează pe mai multe căi, dintre care, tratarea mediului corosiv este una dintre cele mai importante.

Tratarea mediului corosiv în vederea protejării metalelor se face fie prin îndepărtarea agentului chimic, fie prin utilizarea inhibitorilor. Dintre toți inhibitorii, cei mai importanți sînt cei organici, numiți și inhibitori de adsorbție. Ei controlează coroziunea, acționînd fie asupra reacției anodice sau catodice, fie influențîndu-le pe amîndouă. Deoarece afectează, de obicei, toată suprafața metalului, atunci cînd sînt prezenți în concentrații suficiente, nu pot fi desemnați ca anodici sau catodici.

Inhibarea în acest caz este rezultatul adsorbției compusului organic pe suprafața metalului, cu formarea unui film invizibil, alcătuit dintr-un strat subțire de cîteva molecule [1].

În lucrare, s-a studiat influența unor tipuri de inhibitori organici asupra coroziunii Fe Armco în soluție anhidră de $CH_3OH + HCl$.

Partea experimentală

Acțiunea de inhibare a fost studiată prin trasarea curbelor de polarizare prin tehnica potențiostatică, calcularea parametrilor cinetici de coroziune (în special, a densității curentului de coroziune) și compararea lor cu parametrii cinetici din soluția fără inhibitor. Instalația folosită pentru trasarea curbelor de polarizare este prezentată în figura 1.

Dr. chim. VIOREL BRÂNZOI, prof. dr. doc. ing. SOLOMON STERNBERG, Institutul politehnic-București. Facultatea de utilaj și ingineria proceselor chimice.

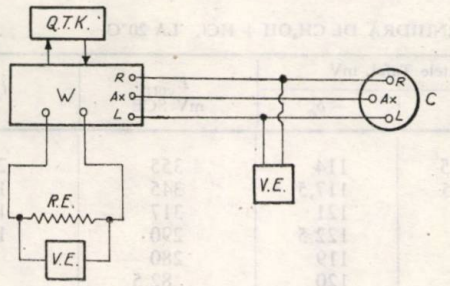


Fig. 1. Schema montajului potenţiostatic: celula electrochimică de polarizare *(C)*, potenţiometrul *QTK*, potenţiostat Wenking *(W)*, rezistenţă etalon *(R.E.)*, voltmetru electronic *(V.E.)*.

În toate experimentele efectuate, polarizarea electrochimică a fost pornită după aproximativ 30 min. de la imersarea electrodului de lucru (*L*) în electrolit, pentru a permite stabilizarea potenţialului staţionar. Potenţialul a fost variat în trepte cu ajutorul potenţiometrului *QTK* şi menţinut la valoarea constantă de potenţiostatul Wenking (*W*). Valoarea curentului ce apare în circuitul exterior după aplicarea treptei de potenţial este determinată prin măsurarea voltajului de pe rezistenţa-etalon (*R.E.*) cu ajutorul voltmetrului electronic (*V.E.*). Potenţialul electrodului de lucru s-a măsurat întotdeauna în raport cu electrodul saturat de calomel şi s-a reprezentat grafic în funcţie de curentul ce apărea în circuitul exterior, obţinîndu-se astfel curbele de polarizare anodice sau catodice.

Pentru micşorarea rezistenţei ohmice generată de conductibilitatea redusă a solvenţilor organici, s-a folosit o celulă cu un singur compartiment (fig. 2), în care electrodul de lucru situat în centrul celulei este înconjurat de electrodul auxiliar, format dintr-o plasă de platină. Această aşezare a celor doi electrozi crea în timpul polarizărilor anodice şi catodice un cîmp electric uniform şi intens. Tot pentru reducerea la minimum a căderii ohmice de potenţial, legătura dintre compartimentul celulei şi electrodul de referinţă s-a făcut printr-o capilară Haber-Luggin, iar soluţia a fost agitată continuu prin barbotare cu argon, introdus pe la partea inferioară a celulei, printr-un tub de sticlă sudat în pereţii celulei şi prevăzut la capăt cu frită de sticlă cu porii mari, pentru a asigura o distribuţie uniformă a argonului prin soluţia din celulă.

Alcoolii de puritate p.a. au fost distilaţi pe compuşi organomagnezieni, pentru a-i obţine în stare anhidră. Distilatul obţinut a fost titrat cu reactiv Karl-Fischer, pentru a testa dacă alcoolul obţinut era anhidru. Soluţiile anhidre de R—OH + HCl (unde R = CH_3 ; C_2H_5 ; C_3H_7 ; C_4H_9 ; C_5H_{11}) au fost obţinute prin saturarea alcoolului anhidru cu HCl gaz proaspăt preparat. Aceste soluţii erau apoi diluate prin adăugare de R—OH anhidru pînă la concentraţia de acid clorhidric dorită, concentraţie ce era determinată prin titrare cu NaOH proaspăt preparat, în prezenţă de fenolftaleină. Acidul clorhidric gaz s-a obţinut din H_2SO_4 concentrat şi HCl concentrat, de puritate p.a. (Merck), într-o instalaţie specială, descrisă într-o lucrare anterioară [2].

Electrodul de lucru avea o suprafaţă de 1 cm^2, era alcătuit din Fe Armco şi era aşezat în centrul celulei. Înaintea fiecărei determinări electrodul de lucru era polizat mecanic cu hîrtie abrazivă de diferite granulaţii, pînă la luciu oglindă, degresat în benzen, la fierbere, timp de 5 min., pentru îndepărtarea urmelor de grăsimi şi praf abraziv rămase pe suprafaţă după şlefuire. Ulterior, probele au fost supuse polizării electrochimice, într-o celulă clasică în formă de H — în care electrodul de lucru era catod —, la o densitate de curent de 85 mA/cm^2, timp de 2 min, într-un amestec de 4/1 $HClO_4$ şi CH_3COOH. După electropolizare, electrodul de lucru era spălat cu alcool anhidru, apoi cu soluţia de cercetat, şi numai după aceea era introdus în celula pentru polarizări electrochimice.

Termostatarea soluţiei din celulă s-a efectuat cu ajutorul unui termostat UM-210, care permite menţinerea constantă a temperaturii dorite pînă la zecimea de grad.

Înregistrarea curbelor de polarizare s-a făcut pornindu-se întotdeauna de la potenţialul mixt al stării staţionare.

Pentru fiecare soluţie s-au făcut mai multe determinări, pînă cînd s-a obţinut o bună reproductibilitate a rezultatelor. La trasarea curbelor de polarizare, s-a ţinut seama de faptul că o polarizare anodică prelungită poate da naştere unor modificări la nivelul asperităţii suprafeţei, ceea ce duce la o translatare paralelă a pantelor Tafel. Acest aspect poate fi înlăturat [3, 4] dacă se trasează mai întîi curbele de polarizare catodică şi numai după aceea cele anodice, metodă folosită şi în acest studiu.

Rezultate şi discuţii

Sistemul Fe Armco/soluţie anhidră de R—OH + + HCl a fost studiat la diferite concentraţii de HCl, la diferite temperaturi şi în soluţiile mai multor alcooli. Rezultatele experimentale sînt prezentate în

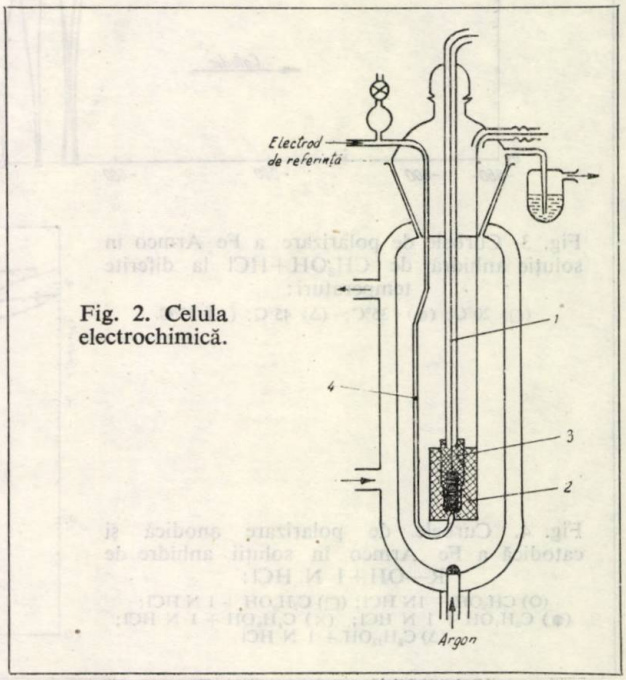


Fig. 2. Celula electrochimică.

Tabelul 1

PARAMETRII DE COROZIUNE AI Fe ARMCO ÎN SOLUȚIE ANHIDRĂ DE CH_3OH + HCl, LA 20°C

Soluția	i_{corr}, mA/cm²	P_{mpy}	Pantele Tafel, mV		E_{corr}, mV SCE	i_{LD}
			b_a	$-b_c$		
CH_3OH + 2,5 NHCl	1,54	718.56	62,5	114	355	26,5
CH_3OH + 1,5 NHCl	1,15	536,59	59,5	117,5	345	18,7
CH_3OH + 1,0 NHCl	0,94	438,6	64	121	317	12
CH_3OH + 0,5 NHCl	0,80	373,28	60	122,5	290	10
CH_3OH + 0,1 NHCl	0,27	126	65	119	280	5
CH_3OH + 0,01 NHCl	0,095	44,33	70	120	82,5	2,2

i_{LD} reprezintă curent-limita de difuziune; P_{mpy} = indice de penetrație, minch/an

tabelul 1 și figurile 3 și 4. Din tabel se constată că mărirea concentrației acidului clorhidric are ca efect creșterea pronunțată a vitezei de coroziune și a curentului-limită de difuziune. De asemenea, analizînd curbele de polarizare nu se constată nici o tranziție activ-pasiv pînă la curenți foarte mari. Densitatea curentului de coroziune și a curentului-limită de difuziune crește la ridicarea temperaturii (fig. 3) și scade odată cu creșterea lungimii lanțului hidrocarbonat (fig. 4).

Aceste rezultate experimentale au fost explicate amănunțit într-o lucrare anterioară [5].

Protecția împotriva coroziunii în mediu de CH_3OH + HCl a fost studiată folosind următoarele tipuri de inhibitori:

— amine aromatice (anilină);
— imine (hexametilenimină);
— diamine (ortofenilendiamină);
— cetone (uree);
— compuși cu sulf (tiouree).

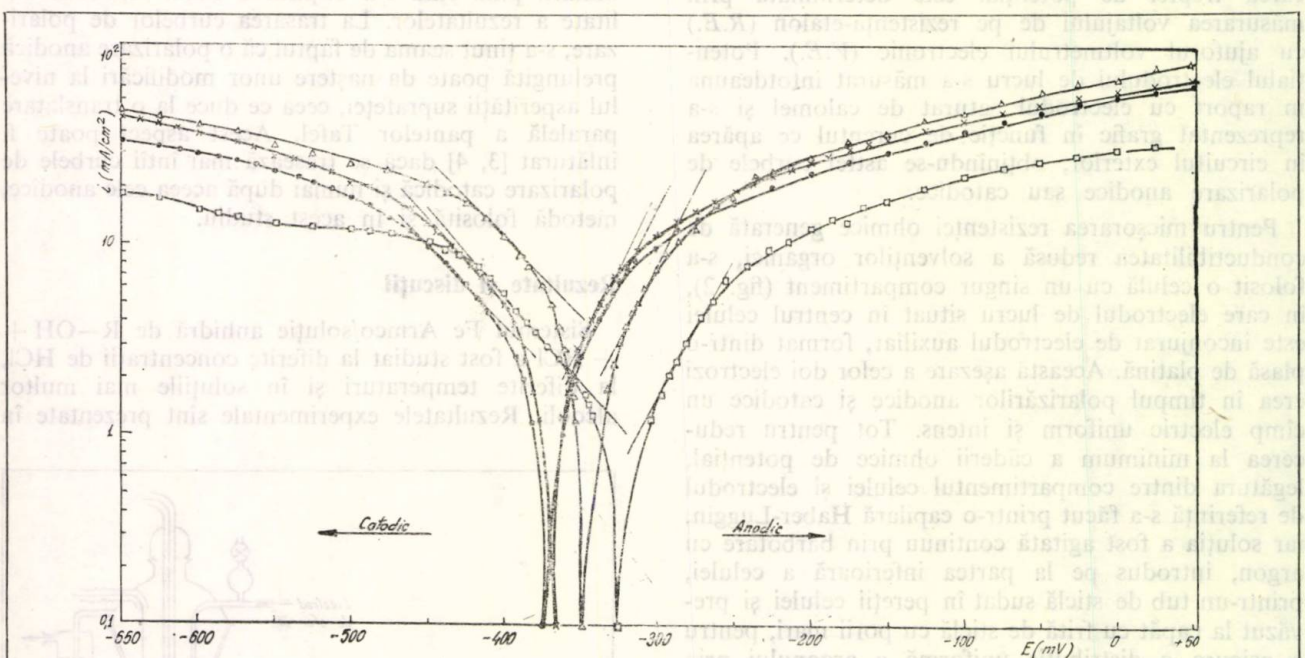


Fig. 3. Curbele de polarizare a Fe Armco în soluție anhidră de CH_3OH+HCl la diferite temperaturi:
(□) 20°C; (●) 35°C; (Δ) 45°C; (×) 55°C.

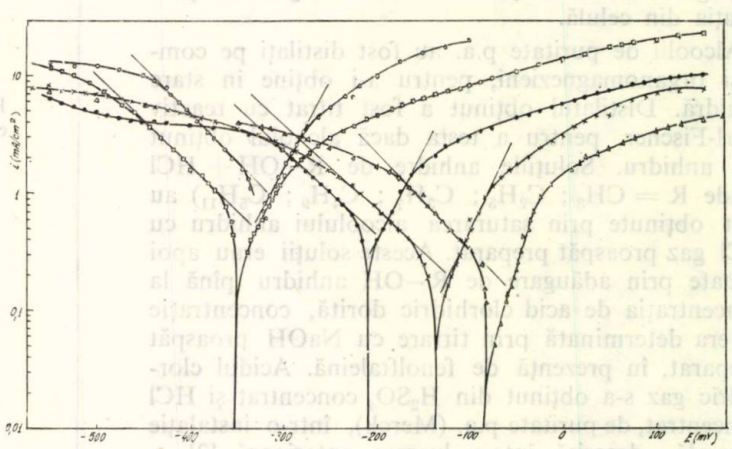


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică și catodică a Fe Armco în soluții anhidre de R—OH+1 N HCl:
(○) CH_3OH + 1N HCl; (□) C_2H_5OH + 1 N HCl; (●) C_3H_7OH + 1 N HCl; (×) C_4H_9OH + 1 N HCl; (Δ) $C_5H_{11}OH$ + 1 N HCl

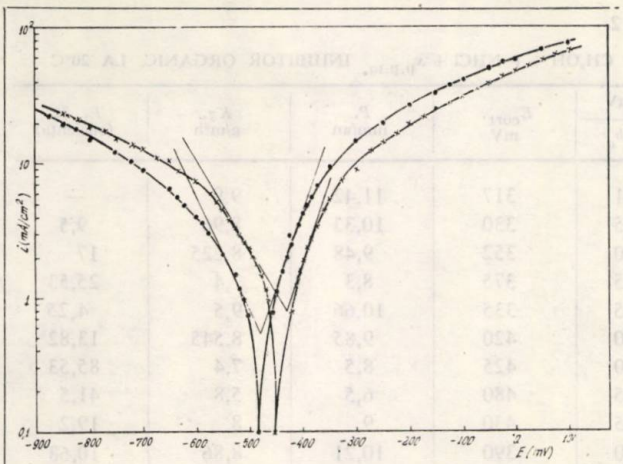


Fig. 5. Curbele de polarizare a Fe Armco în CH_3OH + + 1 N HCl + x% tiouree, la 20°C: (●) $x = 0{,}5\%$; (×) $x = 1\%$.

Alegerea acestor substanţe s-a făcut ţinîndu-se seamă de solubilitatea şi proprietăţile lor inhibitoare în mediul organic considerat. S-a lucrat cu patru concentraţii de inhibitori, 100, 300, 500 şi 1000 p.p.m., concentraţii care în literatura de specialitate [1; 6—10] sînt considerate a fi cele mai eficiente.

În cazul ortofenilendiaminei nu s-au folosit concentraţii mai mari de 500 p.p.m. din cauza solubilităţii scăzute a acesteia în mediul respectiv. Acţiunea de inhibare a acestor substanţe a fost studiată prin trasarea curbelor de polarizare folosind tehnica potenţiostatică, calcularea parametrilor cinetici de coroziune (în special a densităţii curentului de coroziune) şi compararea lor cu parametrii cinetici din soluţia fără inhibitor. S-a calculat, de asemenea, eficienţa diferiţilor inhibitori, în aşa fel încît să se poată stabili cu precizie care inhibitor dă rezultatele cele mai bune într-un mediu dat şi la ce concentraţii.

Deoarece în tabelul 2 au fost sistematizaţi toţi parametrii cinetici de coroziune ai fierului Armco în soluţie de CH_3OH + 1N HCl + inhibitor organic, în figurile 5 şi 6 au fost reprezentate numai curbele de polarizare caracteristice.

Analizînd tabelul 2 se constată că inhibitorul ACOR—H are cea mai mare eficienţă. Dacă se consideră fiecare caz în parte, atunci se poate constata că pentru Fe Armco în CH_3OH + 1N HCl, la 20°C, eficienţa inhibitorilor folosiţi scade în ordinea: $E_{ACOR-H} > E_{hexametilenimină} > E_{anilină} > E_{tiouree} > E_{uree} < E_{ortofenilendiamină}$.

Pentru inhibitorii ACOR—H, hexametilenimină şi anilină, concentraţia cea mai eficientă este de 500 p.p.m.

După cum s-a mai menţionat, inhibitorul ACOR—H are cea mai mare eficienţă în astfel de medii. Se presupune că inhibitorii de acest tip sînt puternic adsorbiţi pe suprafaţa metalului şi, de asemenea, produsele rezultate în urma reacţiei dintre inhibitor şi produsul metalic format în mediul corosiv. În consecinţă, inhibitorul contribuie la formarea unui film pe suprafaţa metalului, şi ca rezultat al acestuia, reacţia dintre metal şi mediu poate avea loc numai prin difuziunea anionilor mediului agresiv prin porii fini ai stratului protector care s-a format. În acest fel se explică scăderea pronunţată a vitezei de coroziune şi, deci, eficienţa mare a inhibitorului ACOR—H.

Deci, pentru micşorarea vitezei de coroziune a Fe Armco în soluţii de ROH + HCl pot fi folosiţi cu deosebit succes inhibitorii ACOR—H şi hexametilenimina. Ceilalţi inhibitori pot fi şi ei utilizaţi în funcţie de eficienţa lor, însă cu randamente mai scăzute, aşa după cum se poate constata din tabelul 2.

Concluzii

— În soluţia anhidră de ROH + HCl, creşterea concentraţiei de acid clorhidric conduce la o creştere pronunţată a densităţii curentului-limită de difuziune şi a densităţii curentului de coroziune.

— Creşterea lungimii lanţului hidrocarbonat are ca efect deplasarea potenţialelor de coroziune spre valori mai pozitive, micşorarea densităţii curentului-limită de difuziune şi a curentului de coroziune.

— În soluţia anhidră de CH_3OH + HCl, creşterea temperaturii conduce la o creştere pronunţată a vitezei de coroziune şi a densităţii curentului-limită de difuziune.

— În mediu de ROH + HCl, protecţia împotriva coroziunii Fe Armco se poate realiza cu deosebit succes folosind inhibitorii ACOR—H şi hexametilenimina. Se pot utiliza şi ceilalţi inhibitori, însă cu randamente mai scăzute (tabelul 2).

— Eficienţa inhibitorilor organici folosiţi scade în sensul: $E_{ACOR-H} > E_{hexametilenimină} > E_{anilină} > E_{tiouree} > E_{uree} > E_{ortofenilendiamină}$.

Bibliografie

1. HACKERMAN, N. şi SNAVELLY, E. S., „NACE Basic Corrosion Course,,, Sec. Printing, NACE, Houston, 1971.
2. BRÂNZOI, V., Buletinul Institutului politehnic-Bucureşti, Seria chimie-metalurgie, XL, nr. 3, 1978, p. 21.
3. HEITZ, E. şi SCHWENK, W., Werkstoffe Korrosion.27, 1976, p. 241.
4. HEITZ, E., Werkstoffe Korrosion, 19, 1968, p. 773.
5. STERNBERG, S. şi BRÂNZOI, V., Rev. Roumaine de Chimie, 27, nr. 2, 1982, p. 217.

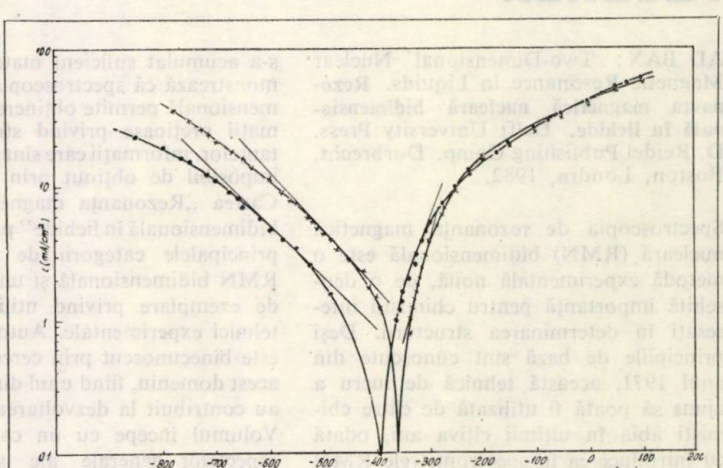


Fig. 6. Curbele de polarizare a Fe Armco în CH_3OH+ + 1N HCl+x% uree, la 20° C: (●) $x = 0{,}5\%$; (×) $x = 1\%$.

Tabelul 2

PARAMETRII DE COROZIUNE AI Fe ARMCO ÎN SOLUȚIE DE CH_3OH + 1 NHCl + $x_{p.p.m.}$ INHIBITOR ORGANIC, LA 20°C

Cantitatea de inhibitor ($x_{p.p.m.}$)	i_{corr}, mA/cm²	Pantele Tafel, mV		E_{corr}, mV	P, mm/an	Kg, g/m²h	E, % (eficiența)
		b_a	$-b_c$				
Fără inhibitor	0,94	64	121	317	11,42	9,9	—
Uree 100 p.p.m.	0,85	70	135	330	10,33	8,96	9,5
Uree 300 p.p.m.	0,78	74	180	352	9,48	8,225	17
Uree 500 p.p.m.	0,7	80	255	375	8,3	7,4	25,53
Uree 1000 p.p.m.	0,9	65	225	335	10,66	9,5	4,25
Tiouree 100 p.p.m.	0,81	75	150	420	9,85	8,545	13,82
Tiouree 300 p.p.m.	0,7	80	150	425	8,5	7,4	85,53
Tiouree 500 p.p.m.	0,55	90	125	480	6,5	5,8	41,5
Tiouree 1 000 p.p.m.	0,76	85	145	430	9	8	19,2
Anilină 100 p.p.m.	0,84	82	130	390	10,21	8,86	10,63
Anilină 300 p.p.m.	0,71	76	128	400	8,63	7,5	24,5
Anilină 500 p.p.m.	0,64	90	137	405	7,58	6,75	32
Anilină 1 000 p.p.m.	0,5	95	150	425	5,92	5,3	46,8
ACOR — H 100 p.p.m.	0,4	70	175	420	4,86	4,22	57,44
ACOR — H 300 p.p.m.	0,22	70	175	420	2,67	2,3	76,6
ACOR — H 500 p.p.m.	0,09	75	212,5	415	1,1	0,949	90,42
ACOR — H 1 000 p.p.m.	0,07	80	150	390	0,83	0,74	92,55
Hexametilenimină 100 p.p.m.	0,64	65	136	375	7,8	6,77	31,91
Hexametilenimină 300 p.p.m.	0,42	70	136	375	5,1	4,425	55,31
Hexametilenimină 500 p.p.m.	0,31	76	142	380	3,67	3,27	67
Hexametilenimină 1 000 p.p.m.	0,22	80	154	390	2,6	2,32	77
Ortofenilendiamină 100 p.p.m.	0,92	65	125	410	10,4	9,7	2,12
Ortofenilendiamină 300 p.p.m.	0,9	65	125	415	10,94	9,49	4,2
Ortofenilendiamină 400 p.p.m.	0,9	70	130	420	10,94	9,49	4,2
Ortofenilendiamină 500 p.p.m.	0,88	70	130	430	10,7	9,3	6,4

6. FONTANA, M. G. și GREENE, N. D., „Corrosion Engineering", McGraw-Hill, New York, 1967.
7. UHLIG, H. H., "Corrosion and Corrosion Control," Wiley, New York, 1963.
8. PUTILOVA, J. N., BALEZIN, S. A. și BARANNIK, V. P., „Metalic Corrosion Inhibitors", ed. E. Bishop, Pergamon Press, New York, 1960.
9. NIELSEN, N. A., Corrosion, 27, 1971, p. 173.
10. POPA, M., Rev. Chim., 29, nr. 3, 1978, p. 669.
11. BROWN, B. F., Corrosion, 26, 1970, p. 431.

Intrat în redacție: 16.IX.1981.

recenzii

AD BAX: Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids. **Rezonanța magnetică nucleară bidimensională în lichide.** Delft University Press. D. Reidel Publishing Comp. Dorbrecht, Boston, Londra, 1982.

Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN) bidimensională este o metodă experimentală nouă, de o deosebită importanță pentru chimiștii interesați în determinarea structurii. Deși principiile de bază sînt cunoscute din anul 1971, această tehnică de lucru a ajuns să poată fi utilizată de către chimiști abia în ultimii cîțiva ani, odată cu introducerea în spectrometrele RMN a unor calculatoare cu memorie suficient de mare pentru prelucrarea datelor și comanda automată a aparatului. Progresele în acest domeniu au fost rapide, astfel că într-un număr restrîns de ani s-a acumulat suficient material care demonstrează că spectroscopia RMN bidimensională permite obținerea unor informații prețioase privind structura substanțelor, informații care sînt greu sau chiar imposibil de obținut prin alte metode. Cartea „Rezonanța magnetică nucleară bidimensională în lichide" prezintă teoria, principalele categorii de spectroscopie RMN bidimensională și un număr mare de exemplare privind utilizarea acestei tehnici experimentale. Autorul, Ad Bax, este binecunoscut prin cercetările sale în acest domeniu, fiind unul dintre cei care a au contribuit la dezvoltarea metodei.

Volumul începe cu un capitol dedicat aspectelor generale ale spectroscopiei RMN bidimensionale, care include și o tratare teoretică (pe baza matricei de densitate). Teoria este prezentată astfel încît să fie utilă chimiștilor ca un ghid practic în folosirea tehnicilor de spectroscopie bidimensională. În continuare sînt prezentate în detaliu cele trei categorii principale de spectre bidimensionale, în care se corelează deplasările chimice, constantele de cuplaj sau tranziții multiple. În continuare se prezintă cele mai recente metode din acest domeniu, în special cele legate de observarea directă a cuplajelor carbon — carbon (la abundența naturală a izotopului ^{13}C) care permit evidențierea și stabilirea directă a secvenței (scheletului) de atomi de carbon ai unei molecule organice. Lucrarea se încheie cu aspecte practice privind cerințele pe care trebuie să le îndeplinească spectrometrul și calculatorul pentru efectuarea diverselor experiențe de spectroscopie RMN bidimensională.

Cartea reprezintă o prezentare excelentă a unei metode, care, deși recentă și încă în dezvoltare, a revoluționat tehnicile de lucru ale spectroscopiei RMN.

M. ELIAN

NICOLAE D. TOTIR

Depoluarea electrochimică a apelor reziduale

C.Z. 628.543

Folosindu-se atît metoda voltametriei ciclice, cît şi măsurători la curent controlat, a fost studiată comportarea electrochimică a unor substanţe organice, care nu pot fi îndepărtate din apele reziduale industriale prin procedee chimice.

By using both cyclic voltametry and constant current measurements the electrochemical behaviour of some organic substances, which can not be destroyed from industrial waste waters by chemical procedures, was studied.

Было изучено электрохимическое поведение некоторых органических веществ которых нельзя удалять из промышленных сточных вод с помощью химических методов. При этом использовались как метод циклической вольтаметрии, так и измерения в управляемом токе.

Dezvoltarea rapidă a producţiei industriale a condus printre altele, la o creştere fără precedent a cantităţii de ape reziduale şi, în consecinţă, la creşterea gradului de poluare. Aceasta a făcut ca problema epurării apelor reziduale să devină acută, mai ales că metodele clasice de purificare s-au dovedit necorespunzătoare, în special, în cazul compuşilor poluanţi cu toxicitate ridicată.

Prima instalaţie pentru purificarea electrochimică a apelor reziduale a fost folosită încă din anul 1911 [1]. Epurarea se efectua în celule de electroliză de tip Landreth [2], constînd din vase de lemn de formă rectangulară, cu electrozi de oţel.

Cu toate că aceste instalaţii permiteau obţinerea unei epurări corespunzătoare, ele au fost totuşi, abandonate după anul 1930, datorită faptului că, în general, costul pe m^3 apă epurată era de două ori mai mare decît în cazul metodelor convenţionale [3].

Renunţarea la folosirea metodelor electrochimice de epurare a fost determinată de mai mulţi factori. În perioada respectivă, tehnologia electrochimică era slab dezvoltată. Multe din materialele şi instalaţiile utilizate astăzi erau necunoscute în acea vreme. De exemplu, majoritatea lucrărilor din acea perioadă erau efectuate cu ajutorul unor electrozi cu performanţe scăzute (rezistenţă la coroziune şi activitate electrocatalitică scăzute), fapt care conducea la creşterea costului pe m^3 apă purificată.

În ultimul timp, purificarea electrochimică a apelor reziduale a intrat din nou în actualitate, datorită progreselor obţinute în tehnologia electrochimică şi, în primul rînd, datorită obţinerii unor electrozi cu performanţe ridicate [4].

Chim. NICOLAE D. TOTIR, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de chimie fizică.

Se disting în literatura de specialitate patru metode principale de epurare electrochimică a apelor reziduale, şi anume: oxidarea anodică a impurităţilor organice, reducerea catodică a impurităţilor metalice, electroflotaţia şi electrodializa.

Primele două metode se bazează pe reacţiile electrochimice directe de la electrod şi, respectiv, pe reactivitatea chimică a produselor generate electrochimic (Cl_2 etc.).

Electroflotaţia şi electrodializa pot fi considerate ca metode fizice de epurare realizate prin procedee electrochimice. În cazul electrodializei, ionii dintr-o soluţie diluată pot fi concentraţi într-un volum mult mai mic de soluţie. Metoda electroflotaţiei permite separarea suspensiilor diluate în lichide clare şi nămoluri. De fapt, metoda este o variantă a flotaţiei clasice, folosindu-se bulele de gaz generate electrochimic ca agent de separare.

În cele ce urmează vor fi descrise rezultatele obţinute în cazul epurării unor ape reziduale cu încărcătură organică prin oxidare anodică.

Metode experimentale

Stabilirea condiţiilor optime de oxidare a unei substanţe organice, datorită complexităţii fenomenului, implică folosirea unor metode electrochimice de studiu cît mai variate, precum şi a unor metode de analiză suficient de precise pentru a se putea urmări variaţia concentraţiei substanţei de studiat în timp.

Pentru efectuarea unor astfel de studii sînt folosite, în general, trei metode electrochimice de investigaţie, şi anume: metoda voltametriei ciclice, măsurători la potenţial controlat şi măsurători la curent controlat. În cele ce urmează nu se vor da detalii experimentale referitoare la metodele electrochimice

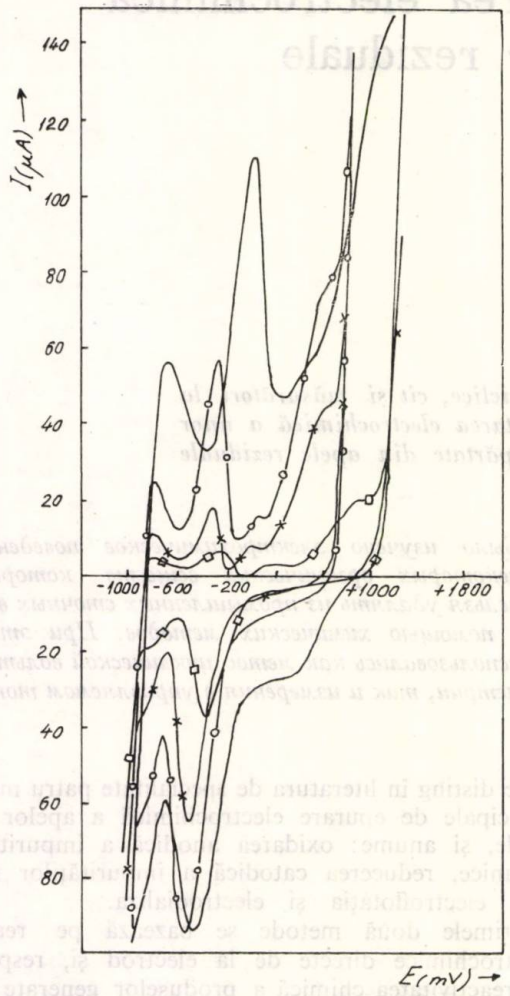


Fig. 1. Voltamogramele ciclice pentru apele reziduale de la fabricarea hexaclorciclohexanului. Electrod de platină platinată; vitezele de baleiere: —□— 1,7 mV/s; —×— 4,2 mV/s; —○— 8,3 mV/s; —16,7mV/s.

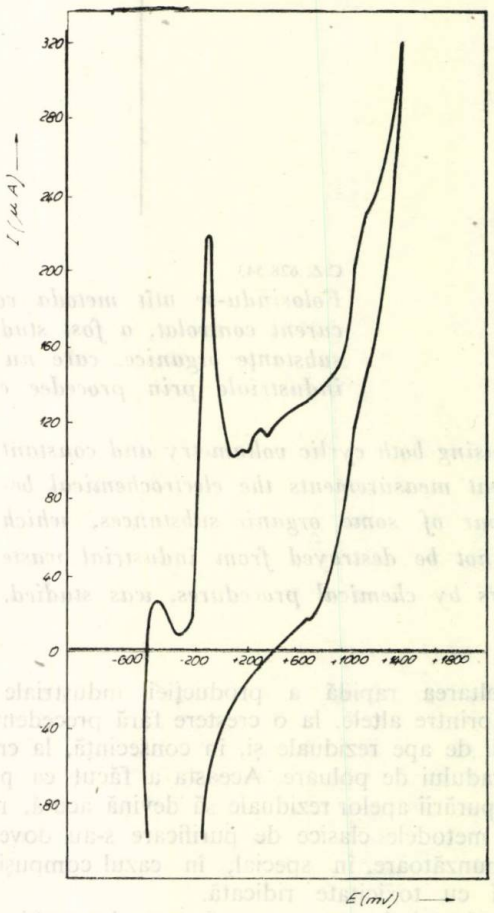


Fig. 2. Voltamograma ciclică pentru apele reziduale rezultate la fabricarea acidului 2,4-diclorfenoxiacetic. Electrod de platină platinată.

de studiu, deoarece ele au fost prezentate într-o lucrare anterioară [5]. Metodele de analiză folosite vor fi numai amintite, fără a se da amănunte asupra modului de lucru.

Rezultate și discuții

Numărul substanțelor organice ce nu pot fi îndepărtate din apele reziduale industriale prin procedeele clasice este foarte mare. Studiile au fost orientate spre o parte dintre acestea, și anume: etilentiouree; acrilonitril; nitrobenzen; hexaclorciclohexan; sarea de sodiu a acidului 2,4-diclor-fenoxiacetic; verde malachit.

În literatura de specialitate există puține indicații bibliografice privind comportarea electrochimică a substanțelor amintite [6].

Folosirea metodei voltametriei ciclice a permis obținerea unor voltamograme ciclice caracteristice, cu maxime de oxidare și de reducere bine definite.

Voltamogramele ciclice obținute în cazul apelor reziduale rezultate de la fabricarea hexaclorciclohexanului sînt prezentate în figura 1. Așa după cum se poate observa, procesul de oxidare decurge în patru etape distincte, pe întregul interval de potențial studiat.

Interpretarea rezultatelor experimentale prezentate în tabelele 1 și 2 duce la concluzia că, în toate cele patru cazuri, este vorba de reacții ireversibile cu transfer de sarcină, lucru ce permite să se presupună că în timpul procesului de oxidare are loc o distrugere electrochimică a substanțelor poluante.

Tabelul 1

VARIAȚIA CURENTULUI MAXIM CU VITEZA DE BALEIERE, PENTRU APĂ REZIDUALĂ REZULTATĂ LA FABRICAREA HEXACLORCICLOHEXANULUI

$v^{1/2}$	$i_{p_1}/\mu A$	$i_{p_2}/\mu A$	$i_{p_3}/\mu A$	$i_{p_4}/\mu A$
1,30	5,0	7,0	3,5	20,5
2,04	11,0	18,8	8,2	44,5
2,88	25,5	56,7	16,5	79,6
4,08	56,5	111,0	55,5	153,0

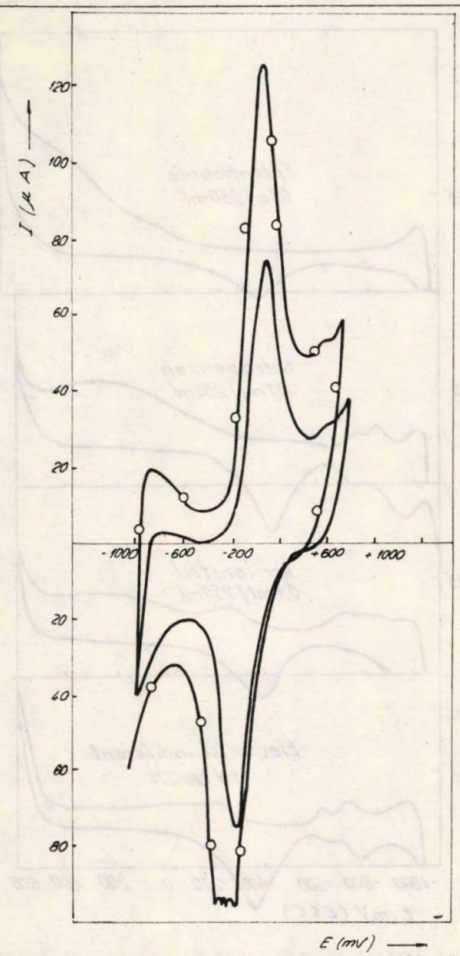


Fig. 3. Voltamogramele ciclice pentru apele reziduale rezultate de la fabricarea acidului 2,4-diclorfenoxiacetic. Electrod de platină platinată; vitezele de baleiere:
— 8,3 mV/s; —O— 16,7 mV/s.

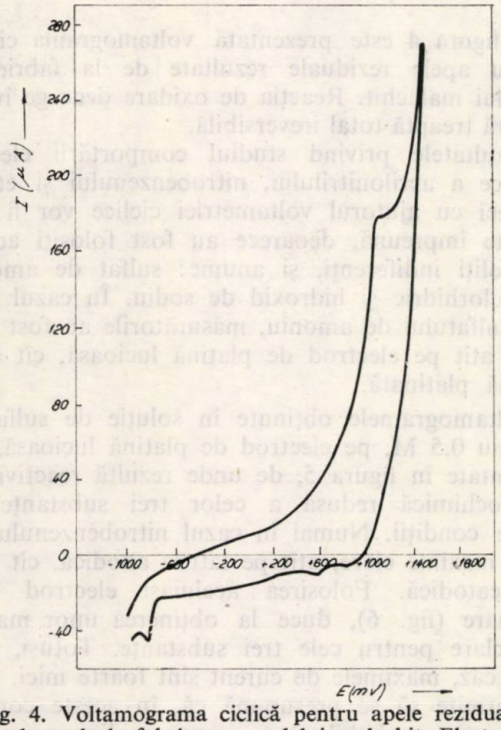


Fig. 4. Voltamograma ciclică pentru apele reziduale rezultate de la fabricarea verdelui malachit. Electrod de platină platinată; viteza de baleiere: 16,7 mV/s.

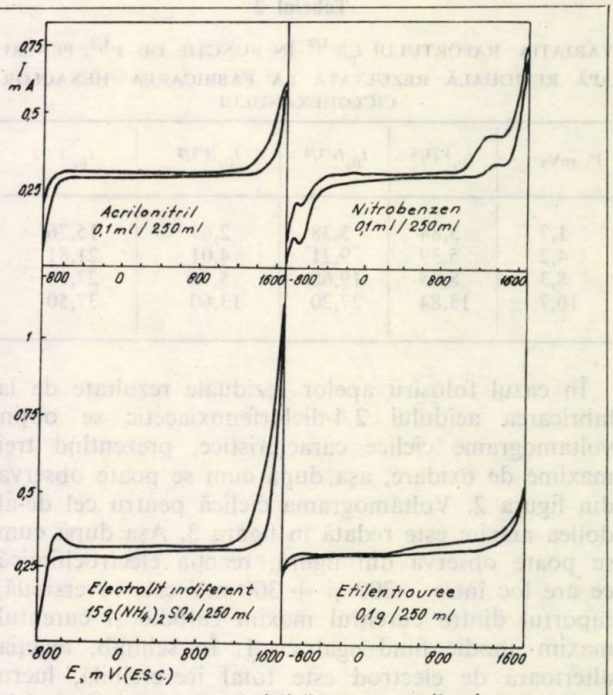


Fig. 5. Voltamograma ciclică pentru etilentiouree, acrilonitril şi nitrobenzen în sulfat de amoniu 0,5 M. Electrod de platină lucioasă; viteza de baleiere: 16,6 mV/s.

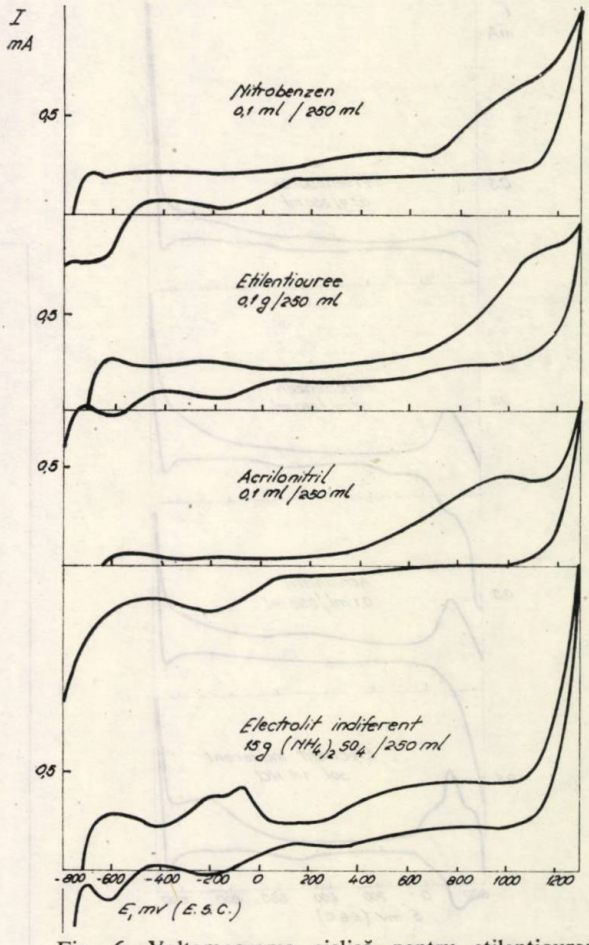


Fig. 6. Voltamograma ciclică pentru etilentiouree, acrilonitril şi nitrobenzen în sulfat de amoniu 0,5 M. Electrod de platină platinată; viteza de baleiere: 16,6 mV/s.

Tabelul 2

VARIAȚIA RAPORTULUI $i_p/V^{1/2}$ ÎN FUNCȚIE DE $V^{1/2}$, PENTRU APĂ REZIDUALĂ REZULTATĂ LA FABRICAREA HEXACLORCICLOHEXANULUI

V, mVs^{-2}	$i_{p_1}/V^{1/2}$	$i_{p_2}/V^{1/2}$	$i_{p_3}/V^{1/2}$	$i_{p_4}/V^{1/2}$
1,7	3,84	5,38	2,69	15,76
4,2	5,39	9,21	4,01	21,81
8,3	8,85	19,68	5,72	27,63
16,7	13,84	27,20	13,60	37,50

În cazul folosirii apelor reziduale rezultate de la fabricarea acidului 2,4-diclorfenoxiacetic se obțin voltamograme ciclice caracteristice, prezentînd trei maxime de oxidare, așa după cum se poate observa din figura 2. Voltamograma ciclică pentru cel de-al doilea maxim este redată în figura 3. Așa după cum se poate observa din figură, reacția electrochimică ce are loc între -300 și $+300$ mV este reversibilă, raportul dintre curentul maxim catodic și curentul maxim anodic fiind egal cu 1. În schimb, reacția ulterioară de electrod este total ireversibilă, lucru confirmat și de măsurătorile la curent controlat.

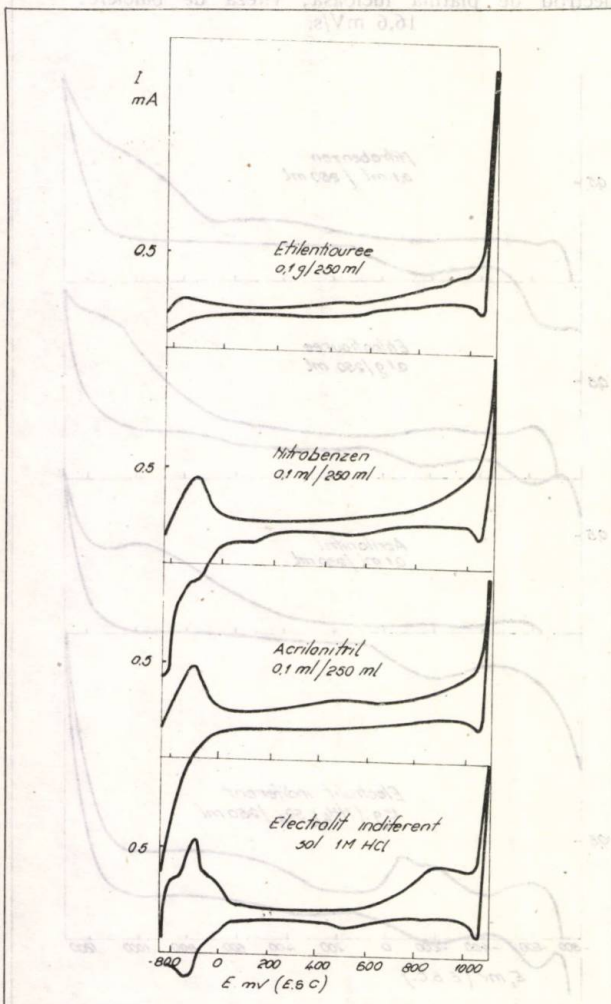


Fig. 7. Voltamograma ciclică pentru etilentiouree, acrilonitril și nitrobenzen în HCl 1 M. Electrod de platină platinată; viteza de baleiere: 16,6 mV/s.

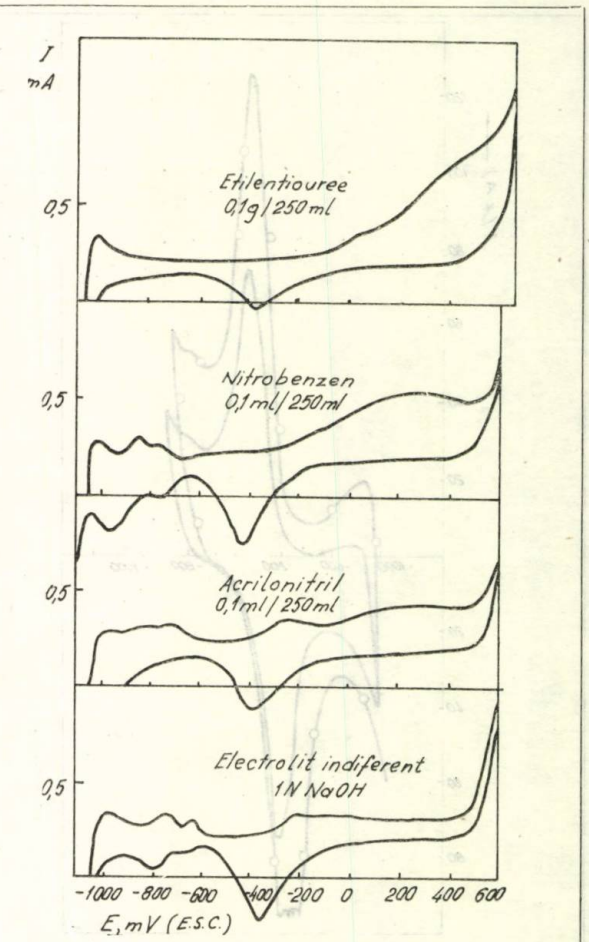


Fig. 8. Voltamograma ciclică pentru etilentiouree, acrilonitril și nitrobenzen în NaOH 1 N. Electrod de platină platinată; viteza de baleiere: 16,6 mV/s.

În figura 4 este prezentată voltamograma ciclică pentru apele reziduale rezultate de la fabricarea verdelui malachit. Reacția de oxidare decurge într-o singură treaptă total ireversibilă.

Rezultatele privind studiul comportării electrochimice a acrilonitrilului, nitrobenzenului și etilentioureei cu ajutorul voltametriei ciclice vor fi prezentate împreună, deoarece au fost folosiți aceiași electroliți indiferenți, și anume: sulfat de amoniu, acid clorhidric și hidroxid de sodiu. În cazul folosirii sulfatului de amoniu, măsurătorile au fost efectuate atît pe electrod de platină lucioasă, cît și de platină platinată.

Voltamogramele obținute în soluție de sulfat de amoniu 0,5 M, pe electrod de platină lucioasă, sînt prezentate în figura 5, de unde rezultă reactivitatea electrochimică redusă a celor trei substanțe, în aceste condiții. Numai în cazul nitrobenzenului rezultă maxime clare, atît pe latura anodică, cît și pe cea catodică. Folosirea aceluiași electrod după platinare (fig. 6), duce la obținerea unor maxime mai clare pentru cele trei substanțe. Totuși, și în acest caz, maximele de curent sînt foarte mici, lucru ce permite să se presupună că, în aceste condiții, este puțin probabil să se poată realiza o epurare electrochimică a apelor reziduale.

Rezultatele obținute în cazul folosirii acidului clorhidric ca electrolit indiferent sînt prezentate în figura 7, din care rezultă reactivitatea deosebit de redusă în mediu de HCl a acrilonitrilului și nitrobenzenului.

Voltamogramele ciclice obținute pe electrod de platină în soluție de hidroxid de sodiu 1 N sînt prezentate în figura 8. În acest caz, reactivitatea electrochimică este ceva mai ridicată, așa cum se observă din figură, rezultînd maxime clare pentru cele trei substanțe.

Pe baza rezultatelor obținute cu ajutorul voltametriei ciclice se poate formula concluzia că treapta determinantă de viteză a proceselor de oxidare este prima treaptă. Reacția este o reacție cu transfer de sarcină, fiind determinată de viteză.

De asemenea, comportarea voltamogramelor obținute în soluții diferite duce la concluzia că *p*H-ul soluției, precum și natura electrolitului indiferent joacă un rol important în procesul de oxidare a substanțelor studiate.

Măsurătorile la curent controlat au permis obținerea de noi date privind comportarea electrochimică a apelor reziduale studiate. Așa după cum s-a observat, în urma măsurătorilor de voltametrie ciclică substanțele organice studiate au dus la obținerea unor maxime de oxidare caracteristice. Compararea unor substanțe organice în condiții de electroliză la curent controlat este prezentată în tabelul 3. Așa după cum se poate observa, în toate cazurile are loc o scădere pronunțată a consumului chimic de oxigen, indiferent de natura electrodului folosit. Numai în cazul folosirii electrodului de nichel, pentru

Tabelul 3

STUDIUL COMPORTĂRII ANODICE A UNOR APE REZIDUALE PE DIFERIȚI ELECTROZI

Poluantul principal	Electrodul de lucru folosit	CCO, mg/l	
		conținut inițial	conținut final
Verde malachit	Platină lucioasă	4000	700
Verde malachit	Oțel inoxidabil	4000	1160
Apă reziduală finală (Codlea)	Nichel	4000	640
2,4-D	Platină lucioasă	27888	6064
2,4-D	Nichel	27888	26000
HCH	Platină lucioasă	1060	20

Tabelul 4

STUDIUL COMPORTĂRII ANODICE A ACRILONITRILULUI, NITROBENZENULUI ȘI ETILENTIOUREEI PE ELECTROD DE PLATINĂ ÎN DIFERITE MEDII

Denmiraeu substanței	Electrolitul indiferent folosit	Conținut carbon total (organic)		%
		inițial	final	
Etilentiouree	$(NH_4)_2SO_4$ 0,5 M	150	140	6,7
Etilentiouree	HCl 1 M	140	115	17,7
Etilentiouree	NaOH 1 M	140	110	21,4
Acrilonitril	$(NH_4)_2SO_4$ 0,5 M	155	110	29,0
Acrilonitril	HCl 1 M	160	150	6,3
Acrilonitril	NaOH 1 M	200	160	20,0
Nitrobenzen	$(NH_4)_2SO_4$ 0,5 M	190	190	—
Nitrobenzen	HCl 1 M	225	210	6,5
Nitrobenzen	NaOH 1 M	195	190	2,5

epurarea apelor reziduale rezultate de la fabricarea acidului 2,4-diclorfenoxiacetic, scăderea consumului chimic de oxigen este mai redusă.

Rezultatele obținute pentru alte trei substanțe, în cazul aplicării metodei la curent controlat, sînt prezentate în tabelul 4. Din tabel rezultă că nitrobenzenul nu poate fi îndepărtat din ape reziduale prin procedee electrochimice, indiferent de electrolitul folosit. În cazul celorlalte substanțe, se observă o oarecare reactivitate electrochimică pentru anumiți electroliți indiferenți. Astfel, etilentioureea suferă un proces de oxidare în soluție alcalină, reușindu-se ca după o electroliză de 4 ore să se reducă conținutul de carbon organic total cu 29%.

Comportarea acrilonitrilului atît în soluție de sulfat de amoniu, cît și în hidroxid de sodiu este asemănătoare, ducînd la o scădere cu 20—30% a carbonului organic total.

După cum se poate observa din datele prezentate, realizarea în practică a epurării electrochimice este destul de dificilă, fiind necesare noi cercetări pentru obținerea unor prețuri de cost convenabile.

Bibliografie

1. MANTELL, C. L., Chem. Eng., **74**, 1967, p. 128.
2. LANDRETH, C. P., Brevet S.U.A., nr. 1090893, 1914.
3. * * * Eng. News Record, **89**, 1922, p. 658.
4. JONES, D. L., Amer. Dyestuff Reporter, **61**, 1972, p. 28.
5. TOTIR, N., MARCHIDAN, S. și VOLANSCHI, C., Simpozion PROTOXCHIM, Brașov, 1976, p. 120.
6. BAIZER, M. M., „Organic Electrochemistry", Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1973.

Intrat în redacție: 10.X.1981

MARIA LUNGU
RADU Z. TUDOSE

Măsurarea consumului de energie al agitatoarelor mecanice

C.Z. 542.63:66.012.37

Se prezintă o instalație experimentală pentru studiul amestecării lichidelor. Energia consumată de agitator s-a apreciat pe baza măsurării torsiunii arborelui agitatorului, cu ajutorul mărcilor tensometrice. S-au realizat astfel de măsurători în cazul amestecării unor soluții apoase de Na-carboximetilceluloză (Na-CMC) rezultatele obținute fiind corelate cu regimul hidrodinamic și cu proprietățile reologice ale lichidelor amestecate.

The paper presents an experimental measuring equipment for the study of liquid mixing. The power consumption is estimated on the basis of the stirrer shaft using tensometric gauges. Such measurements were carried out on stirring aqueous Na-CMC solutions and the data were correlated with the hydrodynamic regime and with the rheological characteristics of the stirred liquids.

В работе описывается экспериментальная установка для изучения смешения жидкостей. Энергия, употребляемая мешалкой оценивалась на основе измерения скручивания вала мешалки. Подобные измерения осуществлялись в случае смешения водных растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы. Полученные результаты коррелировались с гидродинамическим режимом и реологическими свойствами перемешиваемых жидкостей.

Studiile legate de consumul de energie la operația de amestecare presupun utilizarea unei aparaturi experimentale adecvate pentru măsurarea momentului de torsiune al arborelui agitatorului, care să reflecte cît mai fidel solicitarea la care acesta este supus în operația respectivă. Pe această bază, se poate măsura cu precizie puterea necesară pentru agitarea unui lichid într-un sistem oarecare.

Adesea, se constată unele neconcordanțe între rezultatele experimentale ale măsurării puterii obținute de diferiți cercetători, care au utilizat metode și aparatură de testare diferite [1].

În evaluarea puterii unui agitator problema esențială constă în posibilitatea pe care trebuie să o ofere aparatul de măsură de a aprecia valori relativ mici ale torsiunii. De aceea, erorile care apar în timpul măsurătorilor pot avea o influență apreciabilă asupra valorilor absolute ale consumului de energie.

S-au imaginat numeroase instalații pentru studiul amestecării lichidelor, în care un loc important îl ocupă dispozitivul destinat măsurării momentului de torsiune. Acesta diferă de la un cercetător la altul, atît ca metodă de măsurare, cît și din punct de vedere constructiv, atunci cînd se bazează pe metode identice.

Metodele de măsurare a momentului de torsiune al unui arbore în rotație sînt numeroase și pot fi clasificate, conform tabelului 1, în: mecanice, hidraulice, optice și electrice [2].

Unele dintre metodele aplicate în cazul agitatoarelor realizează măsurarea torsiunii reactive a statorului motorului de antrenare [3] sau a torsiunii create de agitator asupra unei mese turnante, pe care este așezat recipientul de agitare [4].

Utilizarea dinamometrelor de torsiune cu arc [1] se bazează pe măsurarea alungirii unor arcuri elicoidale. În figura *1*, *a* s-a reprezentat un astfel de dinamometru de torsiune, care constă din două discuri *1* și *2* dispuse paralel, conectate prin patru arcuri elicoidale *3*, așezate la 90° unul față de altul. Discul superior este fixat de arborele de acționare *4*, iar axul discului inferior *5*, care este și arborele agitatorului, trece prin axul gol al celui superior, rotindu-se în două lagăre de rostogolire *6*. Aprecierea unghiului de deplasare dintre cele două discuri rotitoare s-a realizat ca în figura *1*, *b*, prin măsurarea inductanței solenoidului *7*, fixat pe discul superior. Miezul de fier *8*, fixat în discul inferior, se poate deplasa în interiorul bobinei, astfel încît inductanța solenoidului variază corespunzător alungirii arcurilor. Unghiul de deplasare se poate citi la un microampermetru (μA), contactele electrice fiind asigurate de inelele *9*. Momentul de torsiune static s-a determinat prin măsurarea torsiunii minime necesare pentru a roti arborele agitatorului, în absența arcurilor și s-au găsit valori de 10—20 g. cm, suficient de mici față de momentele ce trebuiau măsurate.

Dinamometre similare utilizează și alte metode de măsură a unghiului de deplasare între discuri: utilizînd un resort plasat pe discul superior, prin metoda stroboscopică etc., urmărindu-se în primul rînd reducerea frecării statice.

Dinamometrele cu mărci tensometrice servesc pentru măsurarea momentului axial al unui arbore în rotație, fiind recomandate pentru măsurători de putere cu valori relativ mari [1]. Metoda constă în

Ing. MARIA LUNGU și prof. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

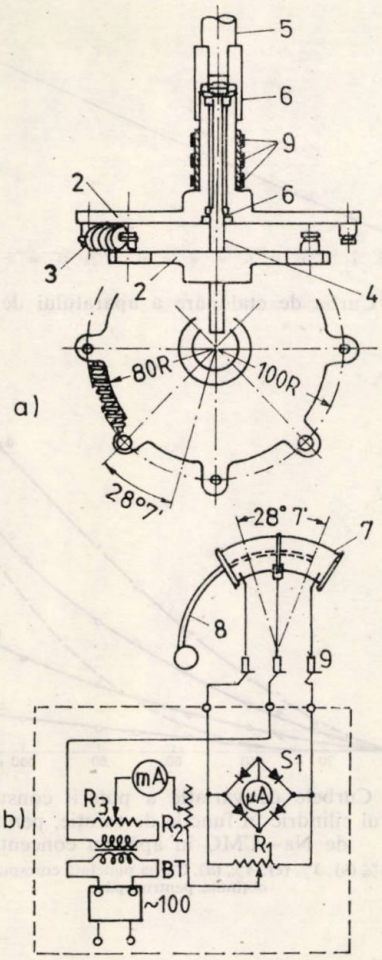


Fig. 1. Dinamometru de torsiune [1].

aplicarea pe arborele rotitor a unor traductoare tensometrice care se conectează într-un circuit electric; acesta poate fi o punte Wheatstone, pentru măsurători statice sau dinamice, sau circuit potențiometric. Semnalul dat de circuitul electric este utilizat în sistemul de măsură, care se compune dintr-un amplificator electronic, a cărui construcție depinde de modul de alimentare a circuitului și de domeniul de utilizare, și instrumentul de măsură — pentru măsuri statice — sau aparatul înregistrator — pentru măsurări dinamice [5] (fig. 2).

Principiul măsurării tensometrice a torsiunii la arborele unui agitator este prezentat în figura 3, în care se observă modul de dispunere a mărcilor tensometrice pe arbore (*a*) și a rezistențelor în punte (*b*).

Măsurarea solicitărilor ce apar în piese în mișcare de rotație este dificilă, deoarece traductorul se rotește odată cu piesa, iar aparatajul de măsură și înregistrare este fix. Transmiterea semnalului de la traductor la instrumentele de măsură se poate realiza prin mai multe metode, grupate în trei categorii: transmitere directă prin cablu; transmitere prin contact alunecător, cu ajutorul unor inele ce se rotesc odată cu arborele, semnalul fiind preluat fie printr-o baie cu mercur, fie prin perii, și — transmitere fără contact direct (prin inducție sau prin unde radio).

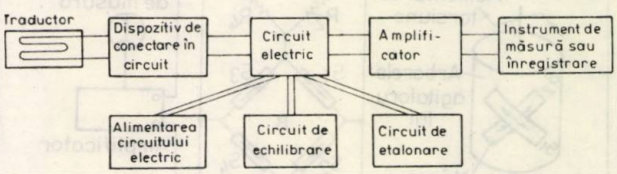
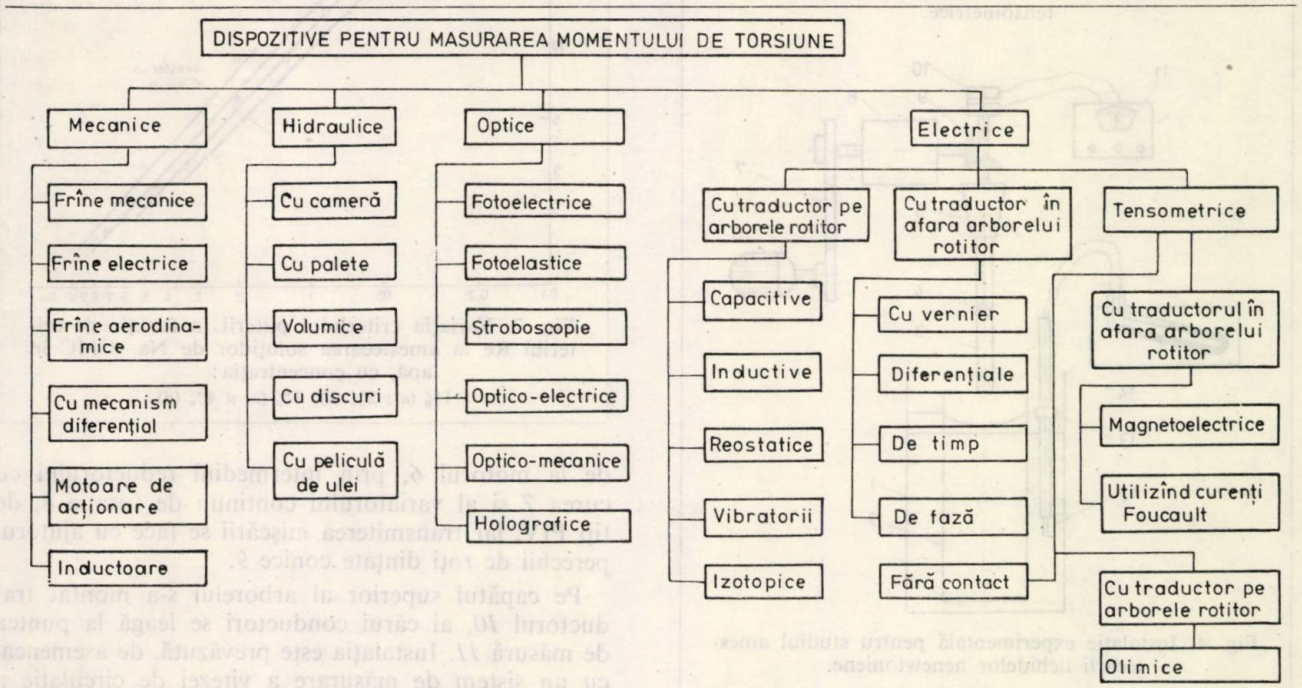


Fig. 2. Schema circuitului de măsură pentru măsurări tensometrice [5].

Tabelul 1

CLASIFICAREA DISPOZITIVELOR DE MĂSURĂ A MOMENTULUI DE TARSIUNE [2]



În lucrare se prezintă o instalație experimentală pentru studiul amestecării lichidelor nenewtoniene, în general, și al consumului de energie în amestecare, în special, rezultatele obținute pe această instalație fiind corelate cu regimul hidrodinamic și proprietățile reologice ale lichidelor amestecate.

Partea experimentală

În instalația experimentală concepută (fig. 4) se utilizează ca traductoare mărci tensometrice de tip Hottinger Baldwin Messtechnik, aplicate pe arborele agitatorului. Semnalul traductoarelor este transmis, prin contact alunecător cu inele rotative și cu perii radiale din argint, de către un colector de tip Hottinger la o punte Wheatstone.

Instalația este alcătuită din vasul cilindric *1* confecționat din polimetacrilat de metil, transparent, în care se rotește agitatorul *2*. Pe arborele *3* al agitatorului s-au aplicat mărcile tensometrice *4*, pentru măsurarea momentului de torsiune. Arborele agitatorului este montat perfect centrat în lagărele de rostogolire *5*. Acționarea agitatorului se realizează

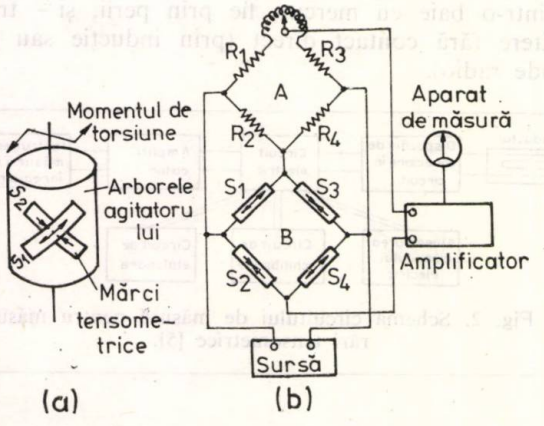


Fig. 3. Măsurarea momentului de torsiune cu mărci tensometrice.

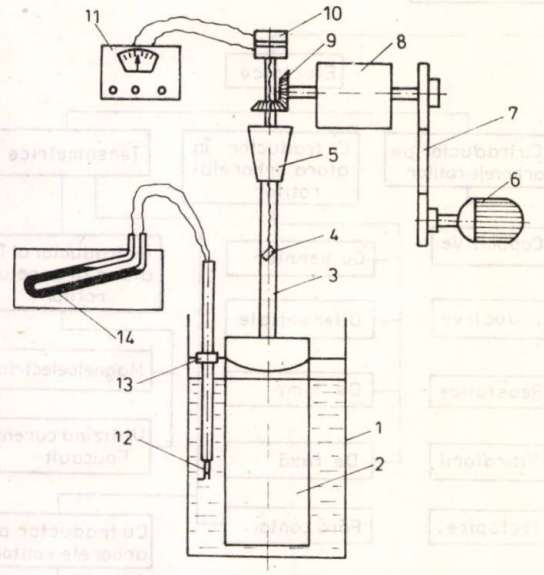


Fig. 4. Instalație experimentală pentru studiul amestecării lichidelor nenewtoniene.

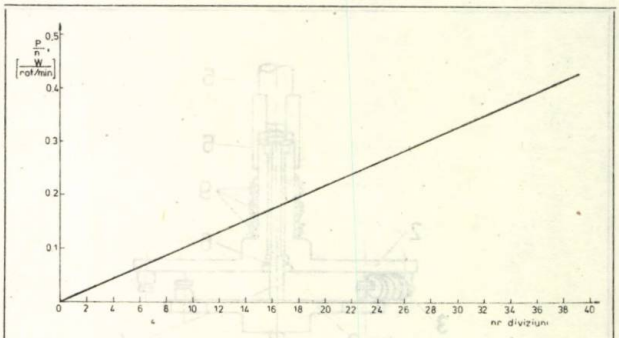


Fig. 5. Curba de etalonare a aparatului de măsură.

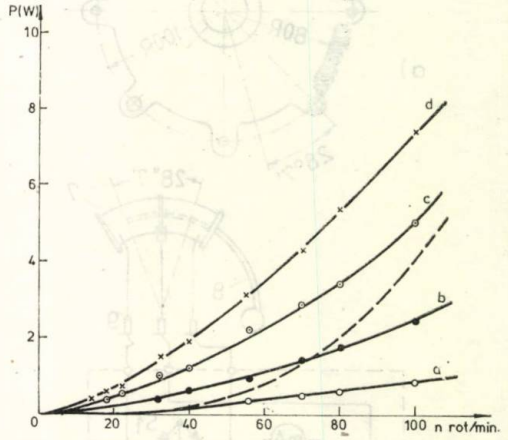


Fig. 6. Curbele de variație a puterii consumate de agitatorul cilindric în funcție de turație, pentru soluții de Na—CMC în apă, cu concentrația de: 1% (*a*); 2% (*b*); 3% (*c*); 4% (*d*). Curba punctată corespunde datelor obținute pentru apă.

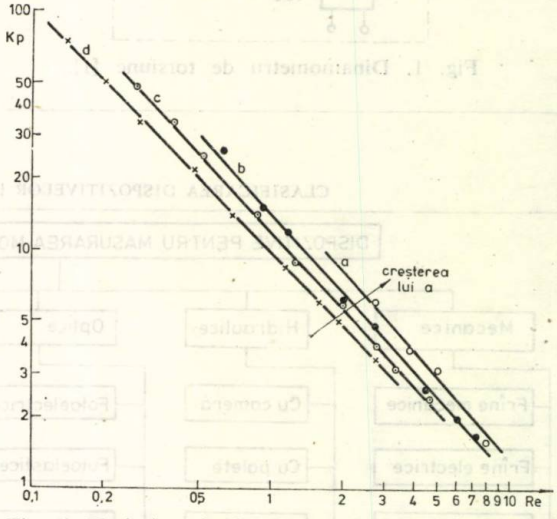


Fig. 7. Variația criteriului puterii în funcție de criteriul Re la amestecarea soluțiilor de Na—CMC în apă, cu concentrația: 1% (*a*); 2% (*b*); 3% (*c*) și 4% (*d*).

de la motorul *6*, prin intermediul reductorului cu curea *7* și al variatorului continuu de turație *8*, de tip PIV, iar transmiterea mișcării se face cu ajutorul perechii de roți dințate conice *9*.

Pe capătul superior al arborelui s-a montat traductorul *10*, ai cărui conductori se leagă la puntea de măsură *11*. Instalația este prevăzută, de asemenea, cu un sistem de măsurare a vitezei de circulație a

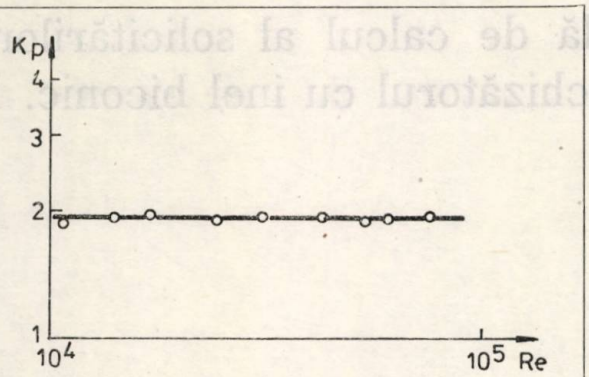


Fig. 8. Variația criteriului puterii în funcție de criteriul Re pentru amestecarea apei cu agitatorul cilindric.

lichidului, alcătuit din tubul Pitot-Prandtl *12*, montat în dispozitivul micrometric *13*, care asigură deplasarea tubului pe direcție radială. Diferența de presiune de la tubul Pitot-Prandtl este transmisă manometrului diferențial înclinat *14*.

Etalonarea aparatului de măsură s-a realizat utilizînd un agitator cu palete cu două brațe, fiecare avînd lungimea de 0,15 m, întregul sistem fiind așezat orizontal. Prin așezarea pe extremitatea paletei a unor greutăți de la 0,05 pînă la 1,2 kg, s-a obținut curba se etalonare din figura 5, din care se poate lua direct puterea la turația n la care se lucrează.

Ca lichide de lucru au servit soluțiile de Na-CMC în apă, cu concentrația de 1, 2, 3 și 4%, care au comportare nenewtoniană pseudoplastică, cu indicii de curgere și de consistență prezentați în tabelul 2. Caracteristicile reologice ale acestor soluții au fost determinate pe un reoviscozimetru de tip Rheotest.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE REOLOGICE ALE SOLUȚIILOR DE NA-CMC UTILIZATE CA LICHIDE DE LUCRU

Concentrația soluției de Na—CMC în apă, % masă	0	1	2	3	4	5
Indicele de curgere, a	1	0,738	0,603	0,564	0,500	0,465
Indicele de consistență, K, Nsm^{-2}	10^{-3}	5	26	63	130	206

Pentru amestecare s-a folosit un agitator cilindric, avînd diametrul de 0,215 m, dispus coaxial cu recipientul de amestecare, raportul între diametrul vasului și al agitatorului fiind de 1,72. S-au efectuat măsurători de putere la turații ale agitatorului cuprinse între 14 și 100 rot./min.

Rezultate și discuții

În figura 6 s-au reprezentat curbele de variație a puterii consumate de agitatorul cilindric, în funcție de turație, pentru soluțiile de Na-CMC utilizate. Se observă că puterea necesară pentru amestecare crește odată cu creșterea turației și, pentru aceeași turație, puterea este cu atît mai mare cu cît concentrația soluției, deci indicele său de consistență, este mai mare.

Pe baza datelor experimentale s-a calculat criteriul puterii:

$$K_P = \frac{P}{n^3 d^5 \rho},$$

în care:

n reprezintă turația agitatorului;
d — diametrul agitatorului;
ρ — densitatea lichidului amestecat.

De asemenea, s-a calculat criteriul Reynolds generalizat, cu relația:

$$Re = \frac{\rho n^{2-a} d^2 (4\pi)^{1-a}}{K}$$

în care a este indicele de curgere și K — indicele de consistență pentru lichidul amestecat, considerînd că acesta respectă legea puterii de forma $\tau = K\dot{\gamma}^a$ (τ — efortul de forfecare; $\dot{\gamma}$ — gradientul de forfecare).

Reprezentarea în coordonate logaritmice a variației criteriului puterii în funcție de criteriul Re a condus la obținerea unor linii drepte pentru toate cele patru soluții (fig. 7), din care rezultă scăderea continuă a criteriului K_P cu creșterea lui Re. Aceasta înseamnă că, pentru domeniul de turații în care s-a lucrat, nu s-a atins valoarea critică a criteriului Re, deci amestecarea a decurs în regim laminar. Dreptele obținute sînt divergente, iar valorile lui K_P sînt cu atît mai mari cu cît indicele de curgere al soluției amestecate este mai mare.

În cazul utilizării apei ca lichid amestecat, variația consumului de energie cu turația agitatorului este reprezentată prin curba punctată din figura 6, iar valorile criteriului puterii sînt constante, corespunzînd domeniului turbulent (fig. 8). Apa avînd comportare newtoniană, valorile obținute pentru criteriul Reynolds ($Re = nd^2\rho/\eta$) corespunzător turațiilor de lucru au rezultat mult mai mari decît pentru fluidele pseudoplastice cu care s-a lucrat. Datorită domeniilor diferite de curgere în care se plasează experimentele cu fluide newtoniene și nenewtoniene, reprezentările nu s-au putut face pe același grafic.

Concluzii

Instalația experimentală realizată oferă posibilitatea măsurării momentului de torsiune la care este supus arborele agitatorului în timpul amestecării și, pe baza acestuia, a puterii necesare pentru agitare.

Utilizînd ca agitator un cilindru coaxial cu vasul de amestecare, pentru turații cuprinse între 14 și 100 rot./min, se realizează un regim de curgere laminar pentru lichidele nenewtoniene studiate. În aceste condiții, criteriul puterii scade cu creșterea lui Re, obținîndu-se, în coordonate logaritmice, linii drepte, cu atît mai îndepărtate de axele de coordonate, cu cît indicele de curgere al lichidului amestecat este mai mare.

Bibliografie

1. NAGATA, S. Mixing. Principles and applications I, Kodansha Ltd Tokyo, 1975.
2. ODINET, S. S. și TOPILIN, G. E. Sredstva izmerenia krutiașcevo, momenta, Mașinostroenie, Moskva, 1977.
3. NAGATA, S. și YOKOHAMA, T., Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ., 17, nr. 4, 1955, p. 253.
4. TANIYAMA, I. și SATO, T., Kagaku Kogaku, 29, 1965, p. 709.
5. BUZDUGAN, GH. și BLUMENFELD, M. Tensometria electrică rezistivă, Ed. tehnică, București, 1966.

Intrat în redacție: 31.X.1981

ION VOICU

Metodă de calcul al solicitărilor din închizătorul cu inel biconic. II

C.Z. 66.025

În articol se prezintă o metodă originală de calcul al solicitărilor în condiții de prestrîngere și regim în cazul închizătoarelor cu garnituri tip inel biconic utilizate la aparatura de înaltă presiune. Caracteristica proprie a acestei metode constă în corelarea stabilirii valorilor celor două solicitări de calcul în condiții de prestrîngere și regim. Dezvoltările de calcul includ în conceptul solidului rigid cele două variante posibile, fără și cu considerarea solicitărilor termice. Avînd în vedere condițiile speciale de lucru ale acestui tip de garnitură, și anume: autoetanșare, deplasările relative diferite pentru cele două condiții, dezvoltările de calcul sînt de o complexitate ridicată. Metoda propusă conduce la valori raționale și compatibile pentru solicitări, deci prezintă certe avantaje tehnico-economice.

An original method, establishing the stress value under operating and presetting conditions is presented, along with the correlation for determination of the values under pressetting and operating conditions. Calculation developments include, in the rigid solid concept, the two possible alternatives with and without consideration of thermal stresses. Having in view the special working conditions of this type of gaskets, such as self-sealing, different relative movements for the two alternatives, the calculation developments are rather complicated. The method suggested leads to rational and compatible values for stresses, having significant technico-economical advantages.

Закрыватели с уплотнением типа биконического кольца являются самыми распространенными в конструкции аппаратуры высокого давления. В настоящей статье представлен оригинальный вариант определения величины усилий в условиях предкрепления и режима. Специфическая черта этой статьи заключается в коррелировании определения величины двух расчетных усилий в условиях предкрепления и режима. Развитие расчета включает в концепцию о жестком твердом теле два возможного варианта — без и с учетом термических усилий. Имея в виду специфические рабочие условия такого типа уплотнений, а именно самоуплотнение, относительные передвижения, отличные для двух условий, развитие расчета является сравнительно сложным. Предложенный метод приводит к рациональным и совместимым значениям для усилий и поэтому представляет бесспорные технико-экономические преимущества.

În cazul aparaturii de înaltă presiune, problema etanșeității închiderilor este destul de dificilă, iar solicitările dezvoltate atît în condiții de prestrîngere, cît și în condiții de regim sînt destul de importante. Ca urmare a acestui lucru, în scopul asigurării unei funcționări a închiderii în condiții de deplină securitate tehnică și a unei dimensionări rațional-corecte a elementelor componente ale închiderii, este necesar a se cunoaște, cît mai precis posibil, valoarea încărcărilor pe închizător în toate fazele de existență a acestuia (montaj, regim tranzitoriu, regim).

Dintre numeroasele tipuri de închizătoare propuse pentru utilizare, cea mai frecventă folosire a căpătat-o închizătorul cu inel biconic, ca urmare a unei serii de avantaje pe care le prezintă în raport cu alte tipuri.

Pornind de la acest lucru și constatînd că datele de calcul aferente acestui tip de închidere — întîlnite în literatura de specialitate — sînt sumare, în această lucrare s-a conceput o metodă de calcul structurată pe conceptul solidului rigid, pe baza căreia se pot stabili următoarele:

Nota I a apărut în Rev. Chim. **34**, nr. 1, 1983, p. 57.

Ing. ION VOICU, Institutul de petrol și gaze — Ploiești. Facultatea de utilaj tehnologic.

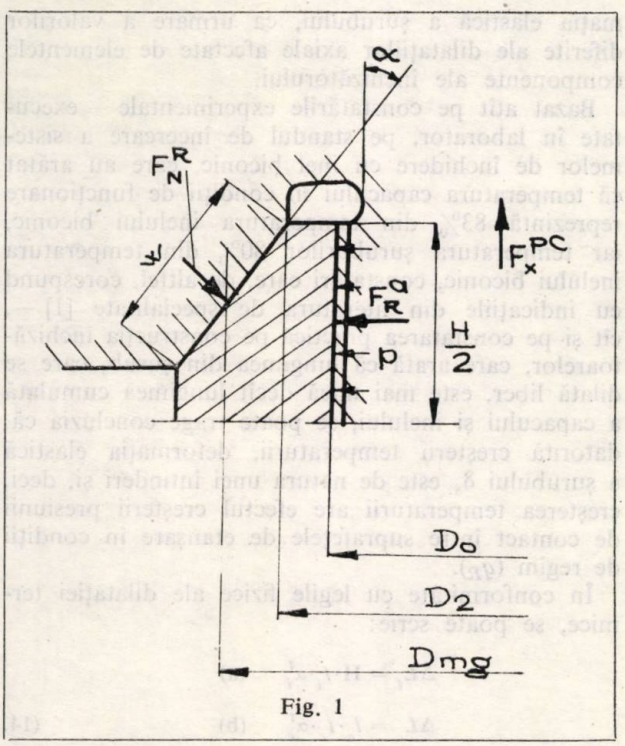


Fig. 1

— valoarea presiunii de contact, dezvoltată în condiţii de prestrîngere (q_{PR}), necesară menţinerii în condiţii de regim a unei presiuni de contact (q_R) care să asigure etanşeitatea închiderii;

— stabilirea lui q_{PR}, atît pentru cazul existenţei temperaturii, sau al inexistenţei ei, în condiţii de regim;

— stabilirea solicitărilor din şuruburile închiderii, atît în faza de prestrîngere, cît şi în faza de montaj.

Stabilirea dependenţei $q_{PR} = f(q_R)$ fără considerarea efectului termic

Pentru asigurarea etanşeităţii este necesar că, în condiţii de regim, între suprafeţele de etanşare ale elementelor componente ale închizătorului să se menţină o presiune de contact q_R mai mare decît presiunea maximă admisibilă a recipientului de înaltă presiune. Notînd cu „m" coeficientul de proporţionalitate dintre presiunea de contact necesară în condiţii de regim (q_R) şi presiunea maximum admisibilă de lucru (p_C) a recipientului, atunci se poate scrie:

$$q_R = m \cdot p_C \tag{1}$$

Considerînd notaţiile din figura 1, forţa normală la suprafaţa de etanşare care asigură, în condiţii de regim, presiunea de contact (q_R) are expresia:

$$F_N^R = \pi \cdot Dmg \cdot W \cdot q_R \tag{2}$$

sau, considerînd relaţia (1) în (2), se obţine, evident:

$$F_N^R = \pi \cdot Dmg \cdot W \cdot m \cdot p_c \tag{3}$$

Datorită presiunii interioare pe elementele închizătorului, se dezvoltă forţa axială de presiune pe capac, precum şi forţa radială de autoetanşare (F_R^a) pe inelul biconic. Cu referire la notaţiile din figura 1, expresiile acestor forţe sînt:

— forţa axială de presiune pe capac, repartizată asupra uneia dintre suprafeţele de etanşare:

$$F_x^{Pc} = \frac{\pi \cdot Dmg^2}{8} p_c \tag{4}$$

— forţa radială de autoetanşare:

$$F_R^a = \frac{\pi \cdot D_0 \cdot H}{2} p_c \tag{5}$$

Pentru asigurarea forţei de etanşare (F_N^R) dată de (2), este necesar ca, în condiţii de prestrîngere, să se dezvolte o forţă de prestrîngere (F_N^{PR}) capabilă să genereze o presiune de contact (q_{PR}) care să garanteze, în timpul funcţionării o etanşare de durată.

Similar cu relaţia (2) se poate scrie:

$$F_N^{PR} = \pi \cdot Dmg \cdot W \cdot q_{pR} \tag{6}$$

Ţinînd seamă de sensul solicitărilor pe închizător în condiţii de regim, valoarea forţei normale în condiţii de regim (F_N^R) se compune din efectul următoarelor componente (fig. 2):

$$F_N^R = F_N^{PR} + F_N^a - F_N^{pc} \tag{7}$$

Considerînd notaţiile din figura 2 şi expresiile forţelor date de (4) şi (5), componentele din (7) au expresiile:

$$F_N^{pc} = \frac{F_x^{pc}}{\sin \alpha} \tag{8}$$

sau, ţinînd seama de (4):

$$F_N^{pc} = \frac{\pi \cdot Dm^2 \cdot g \cdot p_c}{8 \sin \alpha} \tag{9}$$

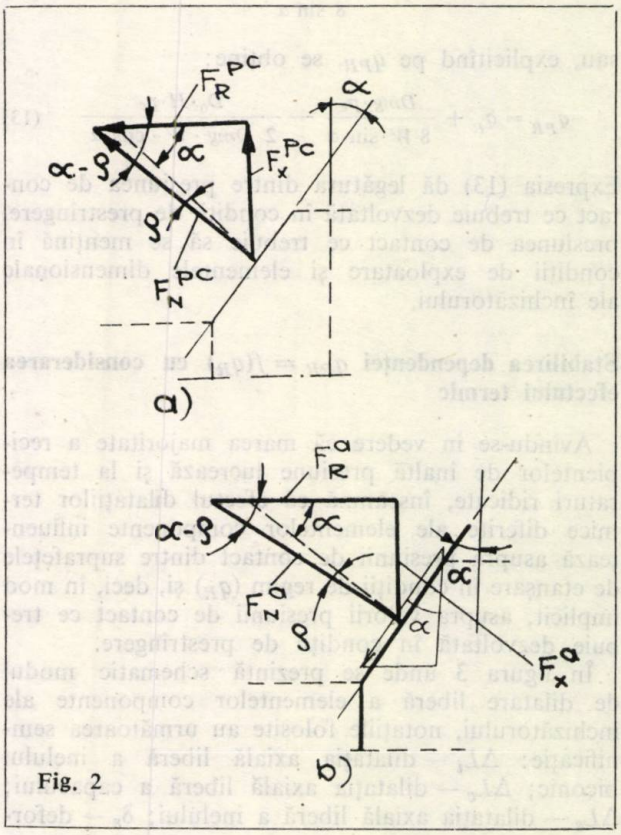


Fig. 2

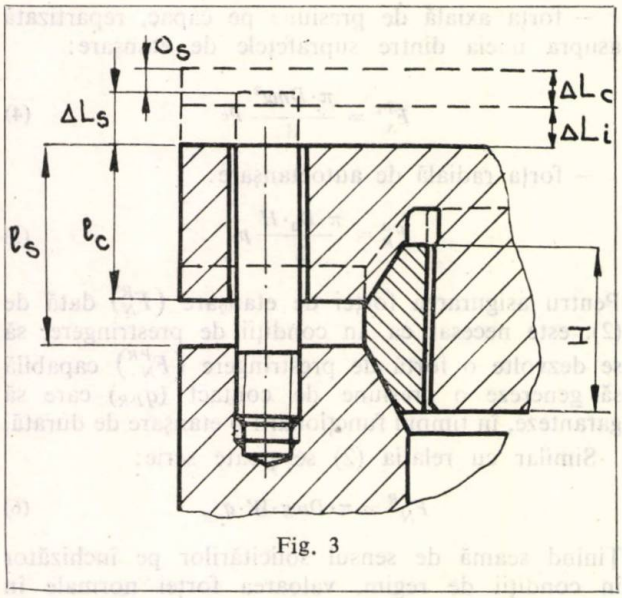


Fig. 3

$$F_N^a = \frac{F_R^a}{\cos \alpha} \tag{10}$$

sau ţinînd seama de (5):

$$F_N^a = \frac{\pi \cdot D_0 \cdot H \cdot P_c}{2 \cos \alpha} \tag{11}$$

Considerînd în (7) expresiile (3), (6), (9) şi (11), se obţine:

$$\pi \cdot Dmg \cdot W \cdot q_R = \pi \cdot Dmg \cdot W \cdot q_{PR} + \frac{\pi D_0 \cdot H \cdot p_c}{2 \cos \alpha} - \frac{\pi \cdot D^2 mg \cdot p_c}{8 \sin \alpha}, \tag{12}$$

sau, explicitînd pe q_{PR}, se obţine:

$$q_{PR} = q_R + \frac{Dmg \cdot p_c}{8\, W \cdot \sin \alpha} - \frac{D_0 \cdot H \cdot p_c}{2\, Dmg \cdot W \cdot \cos \alpha} \tag{13}$$

Expresia (13) dă legătura dintre presiunea de contact ce trebuie dezvoltată în condiţii de prestrîngere, presiunea de contact ce trebuie să se menţină în condiţii de exploatare şi elementele dimensionale ale închizătorului.

Stabilirea dependenţei $q_{PR} = f(q_R)$ cu considerarea efectului termic

Avîndu-se în vedere că marea majoritate a recipientelor de înaltă presiune lucrează şi la temperaturi ridicate, înseamnă că efectul dilataţiilor termice diferite ale elementelor componente influenţează asupra presiunii de contact dintre suprafeţele de etanşare în condiţii de regim (q_R) şi, deci, în mod implicit, asupra valorii presiunii de contact ce trebuie dezvoltată în condiţii de prestrîngere.

În figura 3 unde se prezintă schematic modul de dilatare liberă a elementelor componente ale închizătorului, notaţiile folosite au următoarea semnificaţie: ΔL_i — dilataţia axială liberă a inelului biconic; ΔL_c — dilataţia axială liberă a capacului; ΔL_s — dilataţia axială liberă a inelului; δ_s — deformaţia elastică a şurubului, ca urmare a valorilor diferite ale dilataţiilor axiale afectate de elementele componente ale închizătorului.

Bazat atît pe constatările experimentale — executate în laborator, pe standul de încercare a sistemelor de închidere cu inel biconic, care au arătat că temperatura capacului în condiţii de funcţionare reprezintă 83% din temperatura inelului biconic, iar temperatura şuruburilor 80% din temperatura inelului biconic, constatări care, de altfel, corespund cu indicaţiile din literatura de specialitate [1] —, cît şi pe constatarea practică pe construcţia închizătoarelor, care arată că lungimea din şurub, care se dilată liber, este mai mică decît lungimea cumulată a capacului şi inelului, se poate trage concluzia că, datorită creşterii temperaturii, deformaţia elastică a şurubului δ_s este de natura unei întinderi şi, deci, creşterea temperaturii are efectul creşterii presiunii de contact între suprafeţele de etanşare în condiţii de regim (q_R).

În conformitate cu legile fizice ale dilataţiei termice, se poate scrie:

$$\Delta L_i = \mathrm{H} \cdot t_i \cdot \alpha_i^t \quad \text{(a)}$$

$$\Delta L_c = l_c \cdot t_c \cdot \alpha_c^t \quad \text{(b)} \tag{14}$$

$$\Delta L_s = l_s \cdot t_s \cdot \alpha_s^t \quad \text{(c)}$$

în care cu α_i^t, α_c^t şi α_s^t s-au notat coeficienţii dilataţiei liniare ai materialului inelului, capacului şi şuruburilor şi cu t_i, t_c, t_s — temperatura atinsă în timpul funcţionării de inel, capac şi şuruburi.

Avîndu-se în vedere datele experimentale, în relaţiile (14b) şi (14c) se înlocuiesc $t_c = 0{,}83\ t_i$ şi $t_s = 0{,}8\ t_i$, obţinîndu-se:

$$\Delta L_c = 0{,}83 \cdot l_c \cdot t_i \cdot \alpha_c^t \quad \text{(a)}$$

$$\Delta L_s = 0{,}8\, l_s \cdot t_i\, \alpha_s^t \quad \text{(b)} \tag{15}$$

Din figura 3 rezultă, evident, că:

$$\delta_s = \Delta L_c + \Delta L_i - \Delta L_s \tag{16}$$

sau, înlocuind în (16) pe (15a), (15b) şi (14a), rezultă:

$$\delta_s = \left(0{,}83\ l_c \alpha_c^t + H \alpha_i^t - 0{,}8\ l_s \alpha_s^t\right) t_i \tag{17}$$

Ţinînd seamă că deformaţia de întindere a şuruburilor datorită temperaturii este elastică, atunci se poate scrie succesiv:

$$\delta_s = \varepsilon^t \cdot l_s$$

$$\delta_s = \frac{\sigma_x^t}{E_s^t} \cdot l_s$$

$$\delta_s = \frac{F_{xs}^t}{E_s^t \cdot n_s a_s} \cdot l_s \tag{18}$$

în care:

F_{xs}^t este forţa axială de natură termică dezvoltată în şuruburi, ca urmare a dilataţiei împiedicate;
n_s — numărul şuruburilor închizătorului;
a_s — aria de rezistenţă a unui şurub;

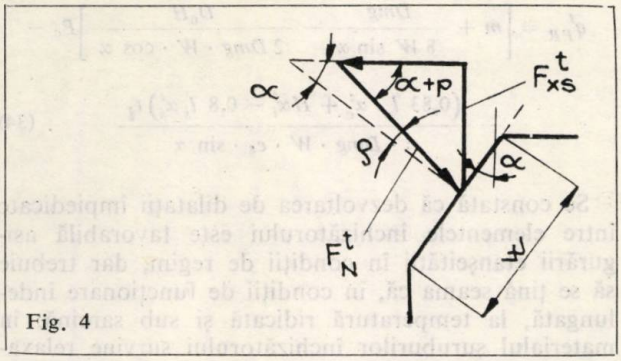


Fig. 4

E^t_s — modulul de elasticitate longitudinal al materialului şuruburilor.

Notînd cu c_s coeficientul de elasticitate al şurubului, atunci expresia este:

$$c_s = \frac{l_s}{E_s \cdot n_s \cdot a_s} \tag{19}$$

iar expresia (17) se poate pune sub forma:

$$F^t_{xş} \cdot c_ş = \left(0{,}83\ l_c \cdot \alpha^t_c + H\alpha^t_i - 0{,}8\ l_s \cdot \alpha^t_s\right) t_i \tag{20}$$

sau, explicitînd în $F^t_{xş}$, rezultă:

$$F^t_{xş} = \frac{\left(0{,}83\ l_c \cdot \alpha^t_c + H\alpha^t_i - 0{,}8\ l_s \alpha^t_s\right) t_i}{c_s} \tag{21}$$

Considerînd schema de încărcare din figura 4, rezultă că normal la suprafaţa de etanşare va acţiona forţa de natură termică (F^t_N) dată de expresia:

$$F^t_N = \frac{F^t_{xş}}{\sin \alpha} \tag{22}$$

sau, ţinînd cont de (21), se mai poate scrie:

$$F^t_N = \frac{\left(0{,}83\ l_c \alpha^t_c + H \cdot \alpha^t_i - 0{,}8\ l_s \cdot \alpha^t_s\right) t_i}{c_s \sin \alpha} \tag{23}$$

Deci, în condiţiile considerării efectului temperaturii, presiunea de contact în condiţii de regim este dezvoltată de o forţă normală (F^R_N), a cărei expresie este:

$$F^R_N = F^{PR}_N + F^a_N + F^t_N - F^{pc}_N \tag{24}$$

în care, dacă se introduc expresiile forţelor componente date de (2), (4), (6), (11) şi (23), se obţine:

$$\pi \cdot Dmg \cdot W \cdot q_R = \pi \cdot Dmg \cdot W \cdot q^t_{PR} + \frac{\pi D_0 \cdot H \cdot p_c}{2 \cos \alpha} + \frac{\left(0{,}83\ l_c \cdot \alpha^t_c + H \cdot \alpha^t_i - 0{,}8 \cdot l_s \cdot \alpha^t_s\right) t_i}{c_s \sin \alpha} - \frac{\pi \cdot D^2 mg \cdot p_c}{4 \sin \alpha}$$

sau, explicitînd în q^t_{PR}:

$$q^t_{PR} = q_R - \frac{D_0 H \cdot p_c}{2\, Dmg \cdot W \cdot \cos \alpha} - \frac{\left(0{,}83 \cdot l_c \cdot \alpha^t_c + H \cdot \alpha^t_i - 0{,}8 \cdot l_s \alpha^t_s\right) t_i}{\pi \cdot Dmg \cdot W \cdot c_s \cdot \sin \alpha} + \frac{Dmg \cdot p_c}{8 \cdot W \cdot \sin \alpha} \tag{25}$$

Calculul solicitărilor din şuruburi în condiţii de prestringere şi regim

În scopul dezvoltării la montaj a unei presiuni specifice de contact (q_{PR}) care să asigure, în condiţii de regim, o presiune de contact (q_R) corespunzătoare unei etanşeităţi sigure a închizătorului într-un domeniu de presiuni dat, este necesar ca în şuruburile închiderii să se dezvolte forţa axială de prestrîngere (F^{PR}_{xs}) capabilă să creeze forţa normală (F^{PR}_N), dată de expresia (6).

Considerînd notaţiile din figura 5, unde prin intermediul unghiului de frecare ρ se iau în consideraţie efectul şi natura frecării între suprafeţele de etanşare, componenta axială din şuruburile închizătorului în condiţii de prestrîngere este:

$$F^{PR}_{xs} = F^{PR}_N \sin \alpha + \mu F^{PR}_N \cos \alpha$$

sau:

$$F^{PR}_{xs} = F^{PR}_N \frac{\sin (\alpha + \rho)}{\cos \rho} \tag{26}$$

Considerînd expresia (6) a lui F^R_N, rezultă:

$$F^{PR}_{xs} = \pi \cdot Dmg \cdot W \cdot q_{PR} \frac{\sin (\alpha + \rho)}{\cos \rho} \tag{27}$$

În condiţii de regim, în şuruburile închizătorului se dezvoltă o forţă axială (F^R_{xs}) generată de suprapunerea efectelor din prestrîngere, presiune interioară pe capac, autoetanşare şi acţiune termică.

Considerînd, deci, suprapunerea efectelor din solicitările menţionate expresia generalizată a forţei axiale din şuruburi, în condiţii de regim, se poate pune sub forma:

$$F^R_{xş} = k_c F^{PR}_{xs} + F^a_{xş} + F^{pc}_{xş} + F^t_{xş} \tag{28}$$

unde:

— $k_c = \dfrac{E^t_s}{E^{20}_s}$; E^t_s şi E^{20}_s reprezentînd modulele de elasticitate a materialului şuruburilor la temperatura de calcul, respectiv la temperatura de regim;

$F^a_{xş}$ este forţa axială din şuruburi, ca efect al autoetanşării:

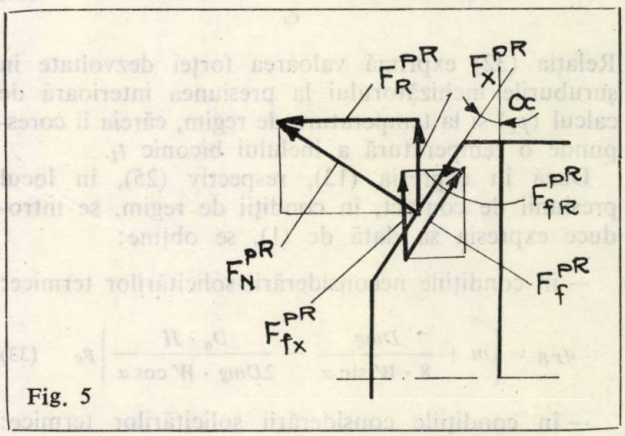


Fig. 5

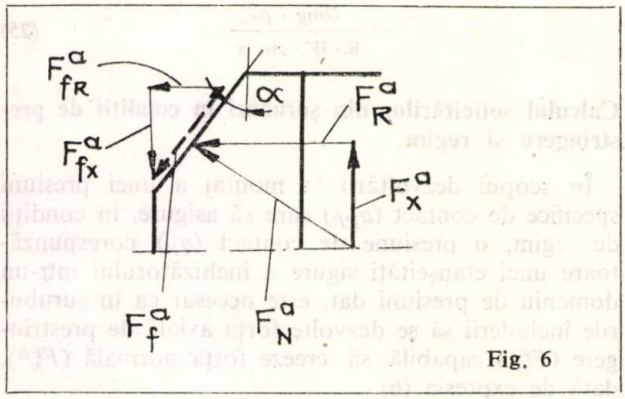


Fig. 6

$F^{pc}_{x\hat{s}}$ — forţa axială din şuruburi, ca efect al presiunii interioare pe capac;

$F^t_{x\hat{s}}$ — forţa axială din şuruburi, ca efect al diferenţei dintre temperaturile elementelor componente ale închizătorului;

Considerînd notaţiile din figura 6, rezultă:

$$F^a_{x\hat{s}} = F^a_x - F^a_{fx} \tag{29}$$

sau:

$$F^a_{x\hat{s}} = F^a_R \operatorname{tg} \alpha - \mu \frac{F^a_R}{\cos \alpha} \tag{30}$$

Considerînd expresia (5), se obţine succesiv:

$$F^a_{x\hat{s}} = \frac{\pi \cdot D_0 \cdot H}{2} \cdot p_c \left[\frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} - \frac{\sin \rho}{\cos \rho} \cdot \frac{1}{\cos \alpha} \right]$$

$$F^a_{x\hat{s}} = \frac{\pi \cdot D_0 \cdot H}{2} \cdot p_c \frac{\sin \alpha \cos \rho - \sin \rho}{\cos \alpha \cos \rho}$$

$$F^a_{x\hat{s}} = \frac{\pi \cdot D_0 \cdot H}{2} \cdot p_c \frac{\sin \alpha - \operatorname{tg} \rho}{\cos \alpha} \tag{31}$$

Înlocuind în relaţia (28) relaţiile (4), (21), (27) şi (31), se obţine:

$$F^R_{x\hat{s}} = k_c \cdot \pi \cdot Dmg \cdot W \cdot q_{PR} \frac{\sin (\alpha + \rho)}{\cos \rho} +$$

$$+ \frac{\pi \cdot D_0 \cdot H}{2} p_c \frac{\sin \alpha - \operatorname{tg} \rho}{\cos \alpha} + 0{,}25 \cdot \pi \cdot D^2_{mg} \cdot p_c +$$

$$+ \frac{(0{,}83\ l_c \alpha^t_c + H\alpha^t_i - 0{,}8\ l_s \alpha^t_s) t_t}{c_s} \tag{32}$$

Relaţia (32) exprimă valoarea forţei dezvoltate în şuruburile închizătorului la presiunea interioară de calcul (p_c) şi la temperatura de regim, căreia îi corespunde o temperatură a inelului biconic t_t.

Dacă în expresia (13), respectiv (25), în locul presiunii de contact, în condiţii de regim, se introduce expresia sa dată de (1), se obţine:

— în condiţiile neconsiderării solicitărilor termice:

$$q_{PR} = \left[m + \frac{Dmg}{8 \cdot W \sin \alpha} - \frac{D_0 \cdot H}{2Dmg \cdot W \cos \alpha} \right] p_c \tag{33}$$

— în condiţiile considerării solicitărilor termice:

$$q^t_{PR} = \left[m + \frac{Dmg}{8\ W \sin \alpha} - \frac{D_0 H}{2\ Dmg \cdot W \cdot \cos \alpha} \right] P_c -$$

$$- \frac{(0{,}83\ l_c \cdot \alpha^t_c + H\alpha^t_i - 0{,}8\ l_s \alpha^t_s) t_{\hat{t}}}{\pi \cdot Dmg \cdot W \cdot c_s \cdot \sin \alpha} \tag{34}$$

Se constată că dezvoltarea de dilataţii împiedicate între elementele închizătorului este favorabilă asigurării etanşeităţii în condiţii de regim, dar trebuie să se ţină seama că, în condiţii de funcţionare îndelungată, la temperatură ridicată şi sub sarcină, în materialul şuruburilor închizătorului survine relaxarea, care duce la diminuarea capacităţii de etanşare a închizătorului.

Concluzii

Analizînd formele finale ale relaţiilor obţinute prin metoda dezvoltată în articol, se constată punerea în evidenţă a următoarelor legi de dependenţă:

$q_R = f(p_c)$	relaţia (1)
$q_{PR} = f(m, p_c, \overline{j})$	relaţia (33)
$q^t_{PR} = f(m, p_c, t_{\hat{t}}, \overline{j})$	relaţia (34)
$q_{PR} = f(q_R, p_c, \overline{j})$	relaţia (13)
$q_{PR} = f(q_R, p_c, t_{\hat{t}}, \overline{j})$	relaţia (25)
$F^{PR}_{x\hat{s}} = f(q_{PR}, \overline{j})$	relaţia (27)
$F^R_{x\hat{s}} = f(q_{PR}, p_c, \overline{j}\, t_{\hat{t}})$	relaţia (32)

În legile de dependenţă prezentate, cu j s-au notat parametrii de calcul generalizaţi, care depind de mărimile geometrice caracteristice închiderii.

Formele finale ale relaţiilor stabilite prin această metodă prezintă următoarele avantaje:

a) permit folosirea pentru coeficientul specific m a valorilor normate în coduri;

b) permit stabilirea valorii presiunii de contact (q_{PR}) între suprafeţele de etanşare şi, în mod implicit, a forţei axiale din prestrîngere în funcţie de presiunea interioară, temperatura de lucru, elementele dimensionale ale închiderii şi materialul inelului biconic;

c) permit stabilirea exactă a forţei din şuruburile închiderii în condiţii de regim;

d) solicitările determinate pe baza metodei sînt încărcări raţionale, care evită neajunsul supradimensionării elementelor închiderii;

e) pe baza valorilor solicitărilor stabilite prin această metodă, încărcarea închiderii se poate realiza în mod corect prin metode de strîngere controlată, asigurîndu-se astfel etanşeitatea sigură a închiderii;

f) metoda se pretează a fi extinsă şi aplicată şi la alte tipuri de închizătoare utilizate în construcţia recipientelor de înaltă presiune (cu inel delta, cu con simplu, cu garnituri lenticulare etc.).

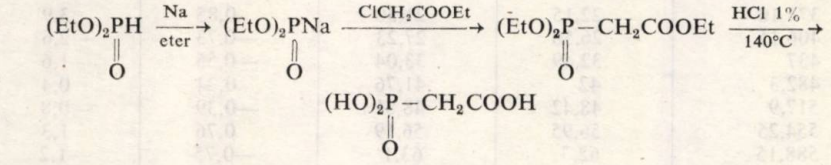
Intrat în redacţie: 8. IV. 1982

scurte comunicări

GHEORGHE CIUHANDU, CONSTANTIN NENIU, LEONIDA GEORGESCU, PETRE DIOŞI

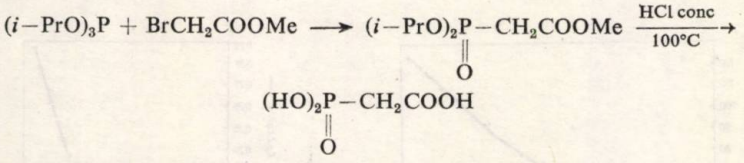
Metodă îmbunătăţită de obţinere a acidului fosfonoacetic

Acidul fosfonoacetic (APA) este cunoscut din anul 1924, cînd a fost sintetizat pentru prima dată de Nylen [1], în cadrul unor studii preparative privind compuşii organici ai fosforului. Calea urmată a fost următoarea:



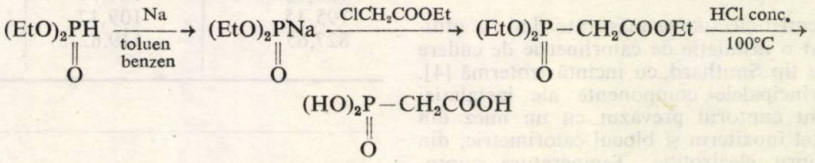
Trietilfosfonoacetatul, preparat încă din anul 1914 de către Arbusov şi Dunin [2], hidrolizează greu: prin fierbere cu HCl sau cu trei echivalenţi de NaOH se saponifică numai două grupe etil; a treia a necesitat 2 ore de încălzire cu acid sub presiune.

Mult mai tîrziu, în anul 1959, Balsiger, Dale şi Montgomery [3] au resintetizat acidul ca intermediar pentru obţinerea unor compuşi potenţial citostatici, printr-o sinteză Arbusov:



Mai precis, se ştia la acea dată că amida acidului fosfonoformic $(HO)_2PO-CO-NH_2$ (carbamoilfosfat) este interesată în biosinteza pirimidinelor, unde ea acţionează ca un cofactor în formarea acidului carbamoilaspartic [4]. Datorită analogiei de structură dintre carbamoilfosfat şi carbonamida APA, se spera că aceasta din urmă s-ar putea substitui carbamoilfosfatului, blocînd indirect sinteza de acizi nucleici. Ipoteza nu s-a validat. S-a constatat, însă, că hidroliza di-*i*-propilfosfonoacetatului de etil se poate realiza complet prin fierberea cu acid clorhidric concentrat la presiune normală. Interesul pentru APA s-a trezit brusc după anul 1973, cînd s-a constatat că această substanţă, administrată oral sau local, reduce semnificativ mortalitatea şoarecilor infectaţi cu virusul herpes simplu şi retrogradează leziunile corneale induse de virusul herpes la iepuri. Mai tîrziu, s-a precizat că APA blochează replicarea virusului prin inhibarea unei polimeraze responsabile de sinteza acidului dezoxiribonucleic corespunzător. O singură substanţă mai prezintă această proprietate, acidul fosfonoformic (APF). Acţiunea lor este însă strict specifică şi operînd cea mai mică modificare în molecula celor două substanţe, activitatea faţă de virusurile de tip herpes dispare. Nenumăraţi derivaţi sintetizaţi în ultimii ani s-au dovedit inactivi [5]. Dintre cele două substanţe, APA se bucură de o stabilitate mare (pînă peste 200°C), în timp ce APF se descompune spontan şi poate fi păstrat doar un timp limitat, sub forma sării sale trisodice.

Pentru resintetizarea APA, s-a încercat să se asocieze unele elemente care au părut avantajoase, pe următoarea cale:



Sodarea dietilfosfitului în toluenbenzen decurge mai repede ca în eter (Nylen), deoarece se poate atinge o temperatură mai ridicată. În aceste condiţii, o mică parte din esterul angajat în reacţie este redusă la fosfină, foarte toxică, care trebuie absorbită imediat în acid sulfocromic.

Hidroliza clorhidrică a trietilfosfonoacetatului, mai refractar decît di-*i*-propilfosfonoacetatul de etil Balsiger [3], a fost efectuată în două etape, la presiune normală, în condiţii uşor accesibile în laborator: ultima legătură la gruparea fosfonică se scindează cu acid clorhidric concentrat.

Produsul recristalizat din acid acetic (p.t. = 141°C) a manifestat o intensă activitate antivirotică, în infecţia experimentală cu virus herpes pe corneea de iepure [6].

Partea experimentală

1. *Dietilfosfitul* necesar pentru sinteze a fost obţinut din PCl_3, etanol absolut şi tetraclorură de carbon, în conformitate cu datele din literatură [7].

2. *Trietilesterul fosfonoacetic.* Într-un balon cu trei gîturi, de 500 ml, prevăzut cu agitator, pîlnie de separare şi refrigerent ascendent, se introduc 50 ml toluen, apoi 12,4 g sodiu tăiat în bucăţi. Se încălzeşte pe o plită electrică, şi cînd sodiul este topit, se agită puternic, cu turaţie mare, pînă la formarea unei suspensii. Se opreşte agitarea, se răceşte balonul în exterior, se mai adaugă 100 ml benzen, apoi se picură 75 g dietilfosfit proaspăt distilat, agitînd în continuare. În acest interval de timp, balonul se menţine într-o baie de apă la 40–50°C, pentru accelerarea reacţiei, evitîndu-se încălzirea peste 60°C, care ar antrena prinderea sodiului în masă. Orificiul superior al refrigerentului se închide cu un tub în T, legat, pe de o parte, la un tub cu $CaCl_2$, iar, pe de altă parte, la un vas spălător cu acid sulfocromic şi o trompă de apă, care absoarbe fosfina antrenată de hidrogenul care se degajă din reacţie. După dizolvarea sodiului (soluţie galbenă), se picură 66,2 g cloracetat de etil, sub agitare şi răcire, apoi se mai încălzeşte la reflux o oră. Se răceşte balonul, se adaugă sub agitare 20 ml apă distilată în porţiuni şi se agită pînă ce cristalele se aglomerează şi se depun pe fundul balonului. Lichidul supernatant se decantează, se usucă pe Na_2SO_4 anhidru şi se distilă. P.f. = 130°C/5 mm sau 127°C/4 mm Hg.

Randament: 75%, calculat la dietilfosfit.

3. *Acidul fosfonoacetic.* Se încălzesc 135 g trietilester cu 150 ml HCl conc. şi 175 ml apă, 5 ore, în baia de apă, la fierbere. Se distilă circa 200 ml lichid, de pe sită; temperatura interioară urcă pînă la 110°C.

Reziduul se reia cu 250 ml HCl conc. şi, din soluţie, se distilă încet circa 125 ml. Se degajă mult HCl gazos, termometrul în soluţie indică 110°C la finele distilării. Distilarea se continuă în vid, de pe baia de apă, se elimină H_2O şi HCl. Reziduul se reia cu 70 ml acid acetic glacial, se încălzeşte şi se filtrează cald la vid, cît se poate de repede. Precipitatul rămas pe filtru se mai spală cu două porţiuni de cîte 10 ml acid acetic fierbinte, filtratul se mai încălzeşte o dată pînă aproape de limpezire şi se lasă să cristalizeze lent, la temperatura camerei. P.t. = 141°C. Randament = 78%, calculat la trietilester.

Prof. dr. doc. GHEORGHE CIUHANDU, chim. CONSTANTIN NENIU, prof. dr. doc. LEONIDA GEORGESCU, dr. PETRE DIOŞI, Centrul de higienă şi sănătate publică — Timişoara.

Bibliografie

1. NYLEN, P., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 1924, p. 1023.
2. ARBUSOV, A. E., DUNIN, A., Chem. Ztr. I, 1914, p. 2156
3. BALSIGER, R., DALE, J. G., MONTGOMERY, J. J. Org. Chem., 24, 1959 p. 424.
4. LOEWENSTEIN, J. M., COHEN, P. P., J. Amer. Chem. Soc. 76, 1954, p. 5571 JONES, M. E., SPECTOR, L., LIPMANN, F.: J J. Amer. Chem. Soc. 77, 1955 p. 819.
5. BOEZI, J. A. Pharmac. Ther. 4, 1979, p. 231
6. DIOŞI, P., GEORGESCU, L., CIUHANDU GH., PLAVOŞIN, L. NENIU, C.: Rev. Roum. Med. — Virol., 33, nr. 3 1982, p. 199.
7. McCOMBIE, H., SAUNDERS, B., STACEY, G. J. J. Chem. Soc. (London) 1945, p. 380.

Intrat în redacţie: 12. I. 1982

LIANA PANDELE

Proprietățile termice ale catalizatorului pentru sinteza amoniacului

Studiul proprietăților termice ale catalizatorilor și ale suporturilor pentru catalizatori a fost inițiat în urmă cu cîțiva ani în cadrul laboratorului de termodinamică [1—3]. Cunoașterea proprietăților termice prezintă o deosebită importanță, deoarece tratamentul termic la care sînt supuși aceștia duce la modificarea proprietăților lor structurale și texturale.

De asemenea, activitatea catalitică este influențată de modificarea survenită în catalizatori odată cu variația temperaturii (tranziții de fază în stare solidă, variația proprietăților magnetice etc.).

Determinarea cu precizie a proprietăților termice ale catalizatorilor este necesară și pentru evaluarea transferului termic utilizat la calculul bilanțului termoenergetic al procesului tehnologic respectiv.

Instalația experimentală

Pentru efectuarea măsurătorilor s-a utilizat o instalație de calorimetrie de cădere de tip Southard, cu incintă izotermă [4]. Principalele componente ale instalației sînt cuptorul prevăzut cu un miez din oțel inoxiterm și blocul calorimetric, din cupru electrolitic. Temperatura cuptorului se menține constantă cu ajutorul unui termoregulator proporțional, care asigură o stabilitate a temperaturii de $\pm$ 0,2 K, în intervalul de temperaturi de 373—1 273 K.

Temperatura blocului calorimetric se măsoară cu ajutorul unui termistor tip CS, caracterizat de o înaltă sensibilitate și reproductibilitate.

Instalația și tehnica de lucru au fost descrise detaliat într-o lucrare anterioară [5].

Cu ajutorul acestei instalații s-au studiat proprietățile termice ale catalizatorului pentru sinteza amoniacului, în intervalul de temperaturi 373—827 K.

Tabelul 1

VARIAȚIA CONȚINUTULUI CALORIC CU TEMPERATURA, PENTRU CATALIZATORUL DE SINTEZĂ A AMONIACULUI. ABATEREA DATELOR EXPERIMENTALE DE LA CURBA CALCULATĂ

T, K	$H_T - H_{298,15}$ cal · g		Deviația	
	experimental	calculat	cal.g	%
374,10	22,15	21,30	0,85	3,9
406,15	26,50	27,23	—0,73	—2,6
437	32,49	33,04	—0,55	—1,6
482,3	42	41,76	0,24	0,4
517,9	48,42	48,81	—0,39	—0,8
554,25	56,95	56,19	0,76	1,3
588,15	62,3	63,1	—0,75	—1,2
630,30	74,5	72,43	2,02	2,7
664,10	77,04	79,37	—2,23	—2,8
710,70	89,92	89,51	0,41	0,5
725,1	92,1	90,50	1,60	1,7
741,45	95,9	96,3	—0,40	—0,4
768,80	104,54	103,29	1,25	1,2
795,15	109,17	110,32	—1,15	—1
827,65	119,62	119,29	0,33	0,3

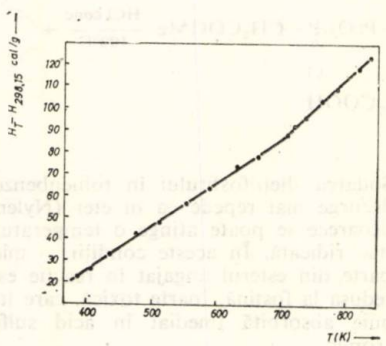


Fig. 1. Variația conținutului caloric cu temperatura, pentru catalizatorul de sinteză a amoniacului.

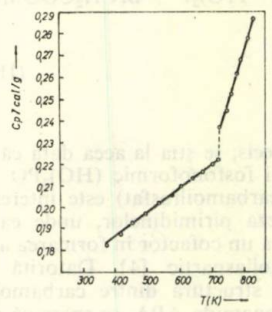


Fig. 2. Variația capacității calorice cu temperatura, pentru catalizatorul de sinteză a amoniacului.

Rezultate și discuții

Catalizatorul pentru sinteza amoniacului este constituit dintr-un amestec de oxizi de fier, dintre care are preponderență magnetita, cu mici adaosuri de oxid de calciu și oxid de potasiu.

Pentru efectuarea măsurătorilor s-a utilizat un eșantion de 3 g catalizator, introduse într-un container de platină.

Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 1 și sînt reprezentate grafic în figura 1.

Reprezentarea grafică pune în evidență apariția unui punct de inflexiune al curbei de variație a conținutului caloric cu temperatura, în jurul valorii de 718 K. Prin prelucrarea matematică a datelor experimentale, cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate, se obțin ecuațiile:

$$H_T - H_{298,15} = 5,89 \times 10^5\, T^2 + 0,138T - 38,31 \text{ cal} \cdot g^{-1} \quad (374-710 \text{ K})$$

$$H_T - H_{298,15} = 2,496 \times 10^4\, T^2 - 0,1238\, T + 50,93 \text{ cal} \cdot g^{-1} \quad (725-827 \text{ K})$$

Prin derivarea ecuațiilor în raport cu temperatura absolută se obțin ecuațiile:

$$C_p = 11,78 \times 10^{-5}\, T + 0,138 \text{ cal} \cdot g^{-1} K^{-1} \quad (374-710 \text{ K})$$

$$C_p = 4,99 \times 10^{-4}\, T - 0,12 \text{ cal} \cdot g^{-1} K^{-1} \quad (723-827 \text{ K})$$

Reprezentarea grafică a valorilor astfel obținute pune în evidență apariția unei discontinuități în curba de variație a capacității calorice cu temperatura și creșterea mai rapidă a valorilor capacității calorice la ridicarea temperaturii după zona de tranziție.

Tranziția pusă în evidență la 718 K este o tranziție de ordinul 2, conform criteriilor lui Ehrenfest.

Bibliografie

1. MARCHIDAN, D. I., PANDELE L, și NICOLESCU, A., Rev. Roumaine Chim. 17, 1972, p. 1493.
2. MARCHIDAN, D. I. și PANDELE, L. Rev. Roumanie Chim. 21, 1976, p. 661.
3. MARCHIDAN, D. I. și PANDELE, L. Rev. Roumanie Chim. 24, 1979, p. 153.
4. SOUTHARD, J., Am. Chem. Soc. 63, 1941 p. 3142.
5. MARCHIDAN, D. I., și CIOPEC, M., St. Cercet. Acad. R.S.R. 17, 1969, p. 737.

Chim. LIANA PANDELE, ICECHIM — București
Centrul de chimie fizică.

Intrat în redacție: 14.IX.1982

AUREL TEODORU, ION NICOLAE

Celulă de electroliză cu diafragmă pentru producerea clorului, cu performanțe superioare

În urma unei îndelungate experiențe în proiectarea și exploatarea instalațiilor de electroliză pentru producerea clorului, un colectiv din cadrul Institutului de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică a conceput o celulă de electroliză cu diafragmă și anozi din titan activați, pentru sarcina de 100 kA, denumită CMDT-50.

Performanțele celulei au fost verificate pe o perioadă de funcționare de 18 luni și sînt redate în tabelul 1 și figura 1. Performanțele acestei celule sînt superioare celulelor de electroliză existente în țară, situînd celula CMDT-50 la cel mai ridicat nivel tehnic cunoscut pe plan mondial.

Originalitatea celulei CMDT-50 constă în modul în care sînt plasați electrozii, în rapoartele funcționale optime între elementele constructive ale celulei, asigurîndu-se pentru circuitele de curent distanțe minime, ce conduc la reducerea consumului specific de energie. În același timp, s-a redus cantitatea totală de metal necesară la realizarea celulei și s-au îmbunătățit principalele condiții de exploatare: mărirea duratei de funcționare între două revizii, evitarea unor operații grele de înlocuire a electrozilor uzați, condiții optime de control și reglaj.

Toate aceste rezultate sînt rodul unei îndelungate cercetări asupra mecanismelor de reacție, a detaliilor constructive și a modului de comportare în exploatare a utilajelor electrochimice. A fost aplicată o metodă de optimizare a elementelor celulei avînd la bază bilanțurile de materiale, al cantităților de electricitate, al căderilor de tensiune în conductoarele de gradul I și II, bilanțul electric, termic și energetic global, care include toate transformările energotehnologice ale resurselor primare în produse utile [1—3]. Soluțiile tehnice adoptate fac obiectul unor brevete ale R.S.R. [4—6].

Datorită soluțiilor constructive adoptate, celula de electroliză CMDT-50 se poate realiza și la alte intensități de curent, putînd fi utilizată atît la modernizarea instalațiilor de electroliză cu diafragmă și anozi de grafit, cît și la construirea noilor instalații de producere a clorului și sodei caustice.

Tabelul 1

DATE TEHNICE PRIVIND CELULA DE ELECTROLIZĂ CMDT-50

1. Saramura de alimentare	NaCl	315—320 g/l	
	CaO	5 p.p.m.	
	MgO	1 p.p.m.	
	Fe	0,5 p.p.m.	
	Na_2SO_4	5 g/l	
	NaOH	0,1—0,2 g/l	
	Na_2CO_3	0,3—0,5 g/l	
Temperatura saramurii	70—75°C		
2. Calitatea producției:			
— Clor	Cl_2	97,0—99,0% vol.	
	H_2	0,1—0,5% vol.	
	O_2	0,5—2,0% vol.	
	CO_2	0,1—0,3% vol.	
— Hidrogen	H_2	99,8% vol.	
	O_2	0,1% vol.	
	N_2	0,1% vol.	
— Leșie	NaOH	120—140 g/l	
	NaCl	185—210 g/l	
	$NaClO_3$	0,05—0,2 g/l	
3. Principalele caracteristici ale celulei CMDT-50;			
— Curent, kA		80	100
— Suprafață anodică, m^2		50	50
— Densitatea de curent, kA/m^2		1,6	2
— Tensiunea la borne, V		3,18	3,4
— Randamentul de curent, %		96	96
— Consumul de energie, kWh/t Cl_2		2 504	2 680
— Producția Cl_2, t/zi		2,44	3,05

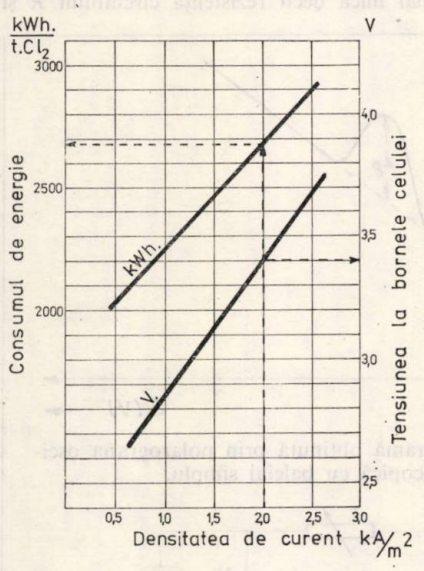


Fig. 1. Variația consumului specific de energie și a tensiunii la bornele celulei CMDT — 50, în funcție de densitatea de curent.

Ing. AUREL TEODORU, ing. ION NICOLAE, Institutul de inginerie tehologică și proiectări pentru industria chimică — București.

Bibliografie

1. TEODORU, A., NICOLAE, I. Modelarea procesului de electroliză cu diafragmă a NaCl. Raport la cea de-a V-a Conferință republicană de chimie fizică aplicată, București, 1—4 sept. 1976.
2. NICOLAE, I., Rev. Chimie, **27**, nr. 1, 1976, p. 35.
3. TEODORU, A., NICOLAE, I., Rev. Chimie, **32**, nr. 2, 1981, p. 145.
4. * * * Brevet R.S.R. nr. 74588, 1980.
5. * * * Brevet R.S.R. nr. 35907, 1980.
6. * * * Brevet R.S.R. nr. 78226, 1981.

Intrat în redacție: 15.XI.1982.

LIVIU ONICIU
LIANA MUREȘAN

Polarografie neconvențională. II

În prima parte a articolului [1] au fost descrise metode de polarografie neconvențională, de stare staționară și nestaționară. În această parte se continuă prezentarea metodelor de stare nestaționară.

2.3. *Polarografia osciloscopică la potențial controlat*

Sub această denumire sînt cunoscute mai multe variante, caracterizate prin aplicarea unor impulsuri de tensiune și observarea semnalului de ieșire cu ajutorul unui osciloscop. După cum tensiunea este aplicată o dată sau de mai multe ori în viața unei picături, metodele utilizate sînt cu baleiaj simplu sau cu baleiaj multiplu. Forma tensiunii aplicate poate fi sinusoidală, dreptunghiulară, dinte de fierăstrău, triunghiulară etc.

2.3.1. *Polarografia osciloscopică cu baleiaj simplu*

Metoda utilizează un EPM și fiecare picătură primește, în cursul vieții sale, un singur impuls, de cele mai multe ori un semnal dinte de fierăstrău. Amplitudinea și durata impulsului trebuie să fie constante de la o picătură la alta, iar momentul aplicării impulsului trebuie să fie riguros același pentru fiecare picătură. Aplicarea impulsului se face la sfîrșitul vieții picăturii, cînd curentul capacitiv a scăzut la zero, dar curentul faradaic are încă o valoare considerabilă; fiecare picătură furnizează o singură polarogramă, curba curent — tensiune înregistrată pe osciloscop avînd forma unui pic. Ecuația lui Randles — Sevčic, care dă valoarea curentului maxim (curentul de vîrf) pentru reacții reversibile, are forma:

$$I_p = kz^{3/2}\, m^{2/3}\, t^{2/3}\, D^{1/2}\, v^{1/2}\, c \qquad (1)$$

unde k este o constantă numerică ce depinde de caracterul reacției de electrod; v — viteza de creștere a potențialului, V/s, iar celelalte mărimi sînt cele din ecuația Ilkovič. Curentul de vîrf este direct proporțional cu concentrația depolarizantului, iar potențialul corespunzător maximului curbei este caracteristic depolarizantului. Trebuie menționat că măsurarea curentului unui pic se face față de o oblică de bază, și nu față de punctul de zero, așa cum arată figura 1.

Ecuația Randles—Sevčic este valabilă numai pentru reacții de electrod reversibile și atunci cînd produsele reacției de electrod sînt solubile; compușii superficial activi perturbă polarografia osciloscopică. Deși metodei i se reproșează lipsa de sincronizare a picăturii cu baleiajul de potențial, ea prezintă o serie de avantaje, cum sînt: simplitatea aparaturii, rapiditatea, faptul că necesită volume relativ mici (1—2 ml) și are o sensibilitate ridicată (10^{-8} — 10^{-9} M) [3].

2.3.2. *Polarografia osciloscopică cu baleiaj multiplu*

În metoda cu baleiaj multiplu, fiecare picătură primește mai multe impulsuri succesive și fiecare impuls furnizează o polarogramă a cărei înălțime este dependentă de suprafața electrodului. Dacă se fixează ca bază de timp semnalul de tensiune în dinți de fierăstrău, pe ecran apare o familie de curbe suprapuse, de înălțimi diferite, înălțimea maximă corespunzînd suprafeței maxime a picăturii. Metoda este mai avantajoasă, simplitatea metodei depășind-o pe cea a metodei cu baleiaj simplu, deoarece lipsește sincronizarea impulsului cu timpul de picurare; practic, se obțin picuri reproductibile numai atunci cînd frecvența de baleiaj este un multiplu întreg al frecvenței de picurare. Altfel, valoarea maximă a tensiunii ultimului impuls nu coincide cu suprafața maximă a picăturii. Pe de altă parte, înălțimea picurilor obținute prin metoda cu baleiaj multiplu este mai mică, datorită faptului că fiecare impuls dintr-o suită, aplicată unei picături, găsește o concentrație mai mică de depolarizant decît impulsul precedent.

2.4. *Polarografia osciloscopică de curent controlat (Heyrovsky—Forejt)*

În această variantă, potențialul electrodului de lucru se măsoară în funcție de curentul aplicat. Schema de principiu a polarografiei Heyrovsky-Forjet este schițată în figura 2 [2]: o tensiune alternativă (circa 100 V) se aplică prin intermediul unei rezistențe R celulei. Rezistența R este aleasă astfel încît tensiunea aplicată să nu depășească 2 V, iar tensiunea continuă furnizată de sursă servește numai la fixarea potențialului mediu al electrodului, astfel ca acesta să se afle în intervalul dintre 0 și — 2 V/ECN. Deoarece rezistența celulei este mult mai mică decît rezistența circuitului R și

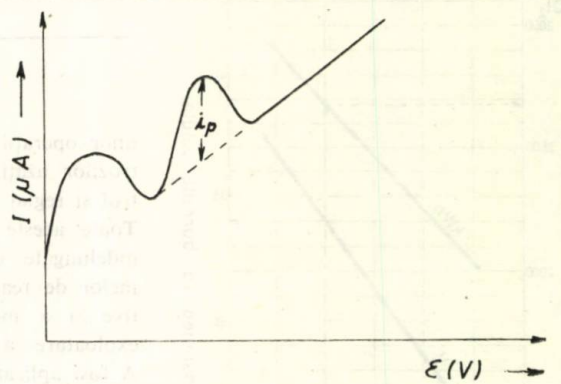


Fig. 1. Polarogramă obținută prin polarografia osciloscopică cu baleiaj simplu.

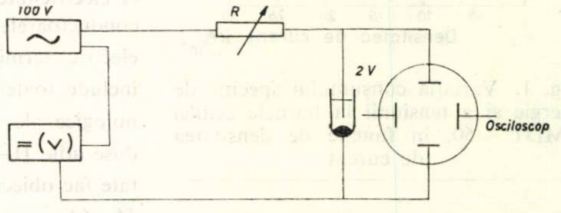


Fig. 2. Schema de principiu a polarografiei Heyrovsky-Forejt.

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea „Babeș Bolyai" — Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.
Chim. LIANA MUREȘAN, Institutul de energetică chimică și biochimică — Colectiv Cluj-Napoca.

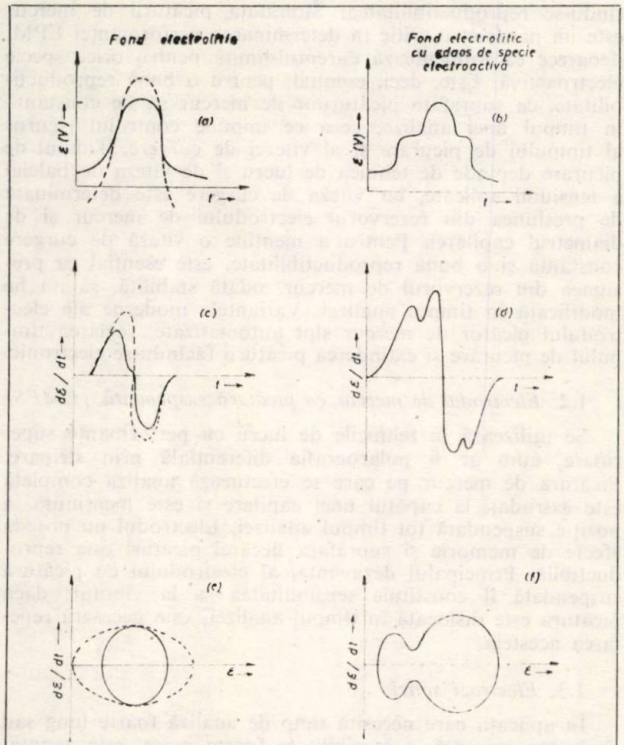


Fig. 3. Oscilopolarograme Heyrosvky-Forejt.

variațiile de tensiune sînt mici în raport cu tensiunea aplicată, rezultă că mărimea curentului din circuit depinde numai de tensiune și rezistența R, fiind independentă de procesele care se desfășoară pe electrod. Pe ecranul osciloscopului se înregistrează potențialul electrodului în funcție de timp. În figura 3 sînt ilustrate cîteva tipuri de polarograme obținute în acest mod. Figura 3 *a* reprezintă aspectul polarogramei obținute pentru o probă oarbă. Porțiunea orizontală α a unei curbe reprezintă potențialul de dizolvare a electrodului (~ 0 V), iar cea orizontală de la -2 V/ECN corespunde potențialului de separare a sării. Porțiunea ascendentă (catodică) și cea descendentă (anodică) corespund încărcării, respectiv descărcării stratului dublu; ele sînt cu atît mai abrupte cu cît curentul este mai mare și capacitatea stratului dublu este mai mică. Linia punctată din figura 3 *a* reprezintă polarograma în cazul în care nu se produc oxidarea mercurului și reducerea sării.

Cînd în celula polarografică se adaugă un depolarizant, pe porțiunile înclinate ale curbei apar două paliere (fig. 3, *b*); acestea încep la potențialul la care are loc depolarizarea și durează pînă cînd concentrația depolarizantului pe suprafața electrodului se anulează; deci, lungimea palierului este proporțională cu concentrația depolarizantului. Palierul de pe panta descendentă a curbei corespunde oxidării substanței reduse anterior. Dacă palierele se află la aceeași cotă, reacția este reversibilă; cu cît diferența de potențial dintre paliere este mai mare, gradul de ireversibilitate a reacției este mai pronunțat.

Modificînd în mod corespunzător montajul prezentat în figura 2, se pot obține atît curbele derivate $\frac{d\varepsilon}{dt} = f(t)$ (fig. 3, *c*, *d*), cît și reprezentări $\frac{d\varepsilon}{dt} = f(\varepsilon)$ (fig. 3 *e*, *f*). Electrodul cel mai frecvent utilizat în polarografia osciloscopică nu este electrodul picător de mercur, ci un electrod de mercur curgător, curgerea prin soluție avînd loc sub un unghi ascuțit [2]. Nivelul soluției și lungimea jetului de mercur trebuie să fie constante. În timpul analizei nu se observă și reacții parazite, deoarece produsele de reacție sînt imediat îndepărtate cu mercurul efluent; evident, și electrolitul trebuie să fie inert față de mercur.

Metoda oscilopolarografică are numeroase avantaje, care le întrec pe cele ale polarografiei convenționale. Astfel, ea permite obținerea simultană a informațiilor referitoare la procesul catodic și cel anodic, apoi, furnizează informații despre gradul de reversibilitate a reacției și date despre mecanismul și viteza procesului de electrod, prin poziția crestelor de pe curba $\frac{d\varepsilon}{dt} = f(\varepsilon)$. De asemenea, se pot evidenția substanțe tensioactive, prin modificarea aspectului curbelor. Datorită timpului foarte scurt de staționare a produselor de reacție pe electrodul curgător, se obțin numai imagini ale proceselor de electrod primare, fără reacții secundare și induse. Dacă durata de staționare este mai lungă (atunci cînd se lucrează cu EPM), produsele de reacție primare pot reacționa mai departe cu formarea de produse secundare, puse în evidență de noile creste ale polarogramei.

Metoda oscilopolarografică în curent alternativ are numeroase aplicații la studiul unor complecși [4], al substanțelor organice [5, 6], al pămînturilor rare [7—10] etc.

2.5. *Polarografia de înaltă frecvență*

În tehnica polarografică de înaltă frecvență, are loc suprapunerea unui curent modulat de înaltă frecvență (circa 200 kHz) peste un semnal de tensiune analog celui din polarografia de undă pătrată. Polarizînd electrodul cu un curent sinusoidal de înaltă frecvență, se observă o deplasare a potențialului mediu al electrodului față de situația cînd semnalul de înaltă frecvență este absent și se măsoară amplitudinea curentului alternativ de joasă frecvență care trebuie alimentat pe electrod pentru a menține potențialul mediu al electrodului neschimbat; acest curent este amplificat, înregistrat și măsurat.

Sensibilitatea polarografiei de înaltă frecvență este mai mare decît aceea a polarografiei de undă pătrată. De exemplu, pentru ioni bivalenți care se reduc reversibil ea atinge $2 \cdot 10^{-8}$ M, iar pentru reacții ireversibile 10^{-7} M. Polarografia de înaltă frecvență elimină în mare măsură efectele supărătoare ale zgomotului de fond, efectul de capilară și rezoluția metodei este și mai bună decît a polarografiei de undă pătrată. Forma polarogramei depinde și de gradul de control cinetic al reacției. După cum reacția este controlată de difuziune sau de factori cinetici, se obțin diverse forme de curbe. De asemenea, făcînd determinări în diferiți electroliți de fond se poate îmbunătăți selectivitatea, realizîndu-se o separare netă a unor picuri altfel greu vizibile. Metoda poate fi folosită și la studiul unor reacții rapide, datorită faptului că în polarografia de înaltă frecvență ele decurg lent [2, 11]. Polarografia de înaltă frecvență nu se bucură încă de o largă aplicabilitate din cauza complexității experimentale.

2.6. *Polarografia inversă și polarografia prin stripare*

La determinarea polarografică a unui cation se obține un curent-limită proporțional cu concentrația depolarizantului în soluția apoasă. Dacă se electrolizează această soluție cu un electrod de mercur staționar la un potențial aflat în domeniul superior al curentului-limită, se formează un amalgam al acestui metal. Concentrația metalului în amalgam depinde de durata electrolizei și de raportul dintre volumul soluției și volumul electrodului de mercur. Dacă acest amalgam este folosit la obținerea unui electrod picător polarizat anodic, se obține un curent în formă de treaptă, care, la durate ale electrolizei destul de mari, poate depăși curentul catodic limită din polarografia convențională.

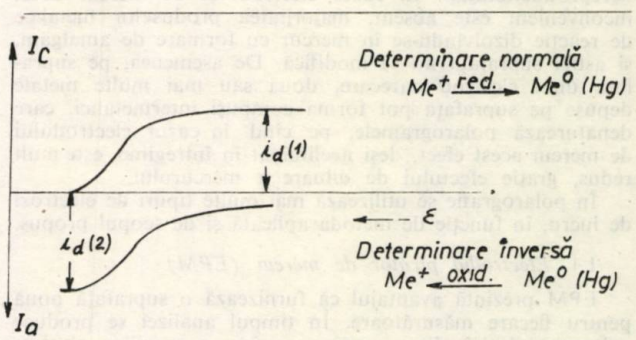


Fig. 4. Polarogramă normală și polarogramă inversă.

Acesta este principiul care stă la baza polarografiei inverse [12] şi în figura 4 se prezintă comparativ aspectul polarogramei normale şi al unei polarograme inverse.

Dacă se utilizează volume mici ale electrodului, se pot obţine creşteri ale sensibilităţii de 10^3-10^4 ori. Factorul de amplificare este exprimat de egalitatea:

$$\frac{i_{d.p}^{(2)}}{i_{d,p}^{(1)}} = \frac{c_a}{c_{sol}} \qquad (2)$$

unde:

c_a este concentraţia depolarizantului în amalgam;
c_{sol} — concentraţia acestuia în soluţia apoasă.

Polarografia prin stripare are la bază acelaşi principiu, şi anume, concentrarea în / pe electrodul de lucru a speciei de analizat, urmată de baleiajul potenţialului în sens opus, substanţa fiind trecută din nou în soluţie (stripată). Analiza prin stripare se execută pe un electrod de mercur cu picătură suspendată (EMPS) sau pe electrozi solizi şi după sensul curentului, poate fi anodică sau catodică; în striparea anodică, pentru concentrarea speciei de analizat pe electrod se utilizează reducerea.

Analiza prin stripare catodică este imaginea în oglindă a analizei prin stripare anodică. În această variantă, săruri în general insolubile sînt concentrate pe electrod prin oxidare în timpul etapei de concentrare, după care se aplică un baleiaj catodic, cînd se obţin picuri asemănătoare celor din striparea anodică. Metoda se utilizează cu succes la substanţele care se oxidează pe electrod de mercur, cum ar fi: Se, Te, halogenii etc.

În forma sa cea mai simplă, analiza prin stripare (anodică sau catodică) se efectuează utilizînd curentul continuu, concentrarea speciei pe electrod realizîndu-se prin aplicarea unui anumit potenţial, iar striparea, printr-un baleiaj lent de potenţial. Superioară acestei variante este analiza diferenţială prin stripare, în care are loc suprapunerea unor impulsuri peste potenţialul continuu aplicat, într-un mod asemănător cu cel de la polarografia diferenţială prin impulsuri. Se măsoară curentul de două ori: o dată cu puţin timp înainte de aplicarea impulsului şi a doua oară cu puţin timp înainte de sfîrşitul impulsului; diferenţa dintre cele două valori reprezintă semnalul care se măsoară. Cu excepţia unor cazuri particulare (de exemplu, Se), analiza diferenţială cu impulsuri prin stripare este mai eficientă decît analiza prin stripare în curent continuu.

Dacă în locul EMPS se utilizează un electrod solid, apar complicaţii suplimentare, datorate necesităţii de pretratare a electrozilor. De asemenea, deoarece analiza diferenţială prin stripare este utilizată, mai ales, la analiza de urme, trebuie luată în considerare problema purităţii şi a posibilei contaminări a reactanţilor.

Electrozi utilizaţi în polarografie

1. *Electrodul de lucru*

Deşi s-ar părea că în metodele polarografice se pot utiliza orice electrozi, se constată neconcordanţe mari dacă electrodul de lucru nu este de mercur. Potenţialul la care au loc reacţiile chimice depinde de natura suprafeţei electrodului şi, dacă electrodul se acoperă cu produsele de reacţie în cursul analizei, suprafaţa se modifică în timp şi apar nereproductibilităţi. În cazul electrodului de mercur acest inconvenient este absent, majoritatea produselor metalice de reacţie dizolvîndu-se în mercur cu formare de amalgam, şi astfel suprafaţa nu se modifică. De asemenea, pe suprafaţa unui electrod oarecare, două sau mai multe metale depuse pe suprafaţă pot forma compuşi intermetalici, care denaturează polarogramele, pe cînd în cazul electrodului de mercur acest efect, deşi neeliminat în întregime, este mult redus, graţie efectului de diluare a mercurului.

În polarografie se utilizează mai multe tipuri de electrozi de lucru, în funcţie de metoda aplicată şi de scopul propus.

1.1. *Electrodul picător de mercur (EPM)*

EPM prezintă avantajul că furnizează o suprafaţă nouă pentru fiecare măsurătoare. În timpul analizei se produce agitarea soluţiei şi se previne epuizarea speciilor electroactive din spaţiul adiacent suprafeţei electrodului; fiecare picătură creşte într-o ambianţă identică precedentei, asigurîndu-se reproductibilitatea. Suprafaţa picăturii de mercur este un parametru critic în determinarea performanţei EPM, deoarece ea influenţează curentul-limită pentru orice specie electroactivă. Este, deci, esenţial, pentru o bună reproductibilitate, ca suprafaţa picăturilor de mercur să fie constantă în timpul unei analize, ceea ce impune controlul riguros al timpului de picurare şi al vitezei de curgere. Timpul de picurare depinde de tehnica de lucru şi de viteza de baleiaj a tensiunii aplicate, iar viteza de curgere este determinată de presiunea din rezervorul electrodului de mercur şi de diametrul capilarei. Pentru a menţine o viteză de curgere constantă şi o bună reproductibilitate, este esenţial ca presiunea din rezervorul de mercur, odată stabilită, să nu fie modificată în timpul analizei. Variantele moderne ale electrodului picător de mercur sînt automatizate, reglarea timpului de picurare şi extinderea picăturii făcîndu-se electronic.

1.2. *Electrodul de mercur cu picătură suspendată (EMPS)*

Se utilizează în tehnicile de lucru cu performanţe superioare, cum ar fi polarografia diferenţială prin stripare. Picătura de mercur pe care se efectuează analiza completă este extrudată la capătul unei capilare şi este menţinută în poziţie suspendată tot timpul analizei. Electrodul nu posedă efecte de memorie şi suprafaţa fiecărei picături este reproductibilă. Principalul dezavantaj al electrodului cu picătură suspendată îl constituie sensibilitatea sa la vibraţii; dacă picătura este dislocată în timpul analizei, este necesară repetarea acesteia.

1.3. *Electrozi solizi*

În aplicaţii care necesită timp de analiză foarte lung sau cînd este necesară o sensibilitate foarte mare, este avantajoasă utilizarea unor electrozi solizi acoperiţi cu un film de mercur. Deoarece un electrod cu film prezintă un raport suprafaţă/volum mai mare decît electrodul cu picătură suspendată, se obţine o concentrare mai pronunţată a metalului de analizat în mercur, pentru acelaşi timp de depunere, şi rezultă, deci, o sensibilitate mai bună. Dezavantajul electrozilor solizi cu film constă în necesitatea purificării suprafeţei prin îndepărtarea filmului depus, cînd sînt evidente simptomele de degradare a suprafeţei. În plus, reproductibilitatea electrodului depinde de factori, ca: viteza de agitare, grosimea filmului şi mărimea suprafeţei expuse. Deşi se pot utiliza mai multe materiale pentru substrat (Au, Pt, C), cele mai bune rezultate se obţin cu carbon vitros şi grafit impregnat cu ceară; electrozii metalici nu sînt complet inerţi şi tind să se dizolve în filmul de mercur şi să formeze compuşi intermetalici cu metalele depuse. Un electrod inert faţă de HF, apă regală şi faţă de coroziunea electrochimică se obţine prin depunerea vaporilor de carbon pe tantal, la 800—1200°C, la presiuni de $10^{-7}-10^{-6}$ torr [13].

Datorită faptului că stratul de mercur depus pe electrozi este foarte subţire, electrozii cu film metalic sînt limitaţi la concentraţii $< 10^{-7}$ M din cauza saturării amalgamului. De asemenea, după condiţionarea electrodului, el trebuie protejat de acţiunea oxigenului, pentru a se evita pericolul de oxidare a filmului.

2. *Electrozi de referinţă*

În mod curent, ca referinţe se pot utiliza electrozii de calomel sau de Ag/AgCl, aşezaţi cît mai aproape de electrodul de lucru.

3. *Contraelectrozi*

În variantele automatizate se utilizează şi un contraelectrod care este un fir subţire de platină, nepolarizabil, avînd drept scop eliminarea rezistenţei ohmice a soluţiei, fapt care nu se realizează în polarografia clasică, unde se măsoară căderea de potenţial dintre electrodul picător de mercur şi balta de mercur de pe fundul celulei polarografice.

Precauţii necesare în polarografia de înaltă sensibilitate

Efectul oxigenului

Soluţiile apoase aflate în contact cu aerul pot conţine oxigen dizolvat pînă la concentraţii de ordinul milimolului. Prezenţa oxigenului perturbă adesea determinările polaro-

grafice, din cauza undelor de reducere a oxigenului, care apar la potenţiale cuprinse între −0,05 V şi −0,8 V/ECS; problema capătă importanţă mare atunci cînd se lucrează în soluţii diluate. În soluţii netamponate, produsele de reducere a oxigenului pot schimba *p*H-ul soluţiei în vecinătatea electrodului, şi schimbarea de *p*H indusă poate interfera cu reacţia de electrod cauzînd precipitări sau efecte complexogene. De aceea, este necesară îndepărtarea oxigenului prin purjarea soluţiei cu un gaz inert înainte de efectuarea analizei. Dacă se recurge la variantele în curent alternativ, dezaerarea soluţiilor este superfluă, deoarece procesul de reducere a oxigenului este ireversibil.

Condiţii de puritate

La nivelul de concentraţii al p.p.b., cantităţi infime de impurităţi provenite din soluţiile de lucru sau din celula polarografică pot denatura rezultatele măsurătorilor; în consecinţă, în polarografia de înaltă sensibilitate trebuie luate unele măsuri de precauţie. Astfel, electrolitul de fond trebuie supus unei preelectrolize la potenţial controlat de la 24 la 100 de ore în celule speciale, pentru îndepărtarea metalelor grele; cu cît timpul electrolizei este mai lung, gradul de purificare este mai avansat. Reactivi ultrapuri pot fi preparaţi prin distilare izotermă; astfel se obţin HCl şi NH_4OH ultrapuri, iar combinarea lor în proporţie adecvată conduce la un tampon amoniacal care nu mai necesită purificare electrolitică.

Mercurul utilizat trebuie să fie triplu distilat pentru a fi debarasat de metalele grele, ca: Pb, Cd, Zn etc. Dacă probele de analizat trebuie dezagregate în prealabil, reactivii utilizaţi trebuie să fie cît mai puri, pentru a se evita poluarea soluţiei.

Celula polarografică trebuie supusă şi ea unui tratament adecvat, pentru a se evita impurificarea soluţiilor de lucru cu eventuali ioni adsorbiţi pe perete. Apa utilizată pentru prepararea soluţiilor va fi cel puţin bidistilată, eventual deionizată.

Bibliografie

1. ONICIU, L., MUREŞAN, L. Rev. Chim., **33**, nr, 12, 1982, p. 1151
2. SCHMIDT, H., von STACKELBERG, M. ,,Neuartige polarographische Methoden'', Weinheim, Verlag Chemie, 1962.
3. MIOŞCU, M. ,,Analiza de urme'', Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, 1975.
4. MATSUO, T., MASUDA, Y., SEKIDO, E. Nipon Kogaku Kaishi, **12**, 1979, p. 708. **15**, cf. C.A. **92**, 1980, 118484 p.
5. YUEN, ZHNO-BIN, SHI, REN-JU; K'o Hsueh T'ung Pao, **20**, nr. 9, 1975, p. 423—6, cf. C.A. 84, 1976, 98922 j.
6. KHEIFETS, L. YA., SOBINA, N. A., ROMANOV, N. A., Probl. Okhr. Vod. 7, 1976, p. 21.
7. YOSHITAKA MASUDA, Bunseki Kiki **14**, nr. 4, 1976, p. 216, cf. C.A. **85**, 1976, 201502 u.
8. KURBATOV, D. I., KOSTITSYNA, Y. I., Zh. Anal. Khim. **31**, nr. 4, 1976, p. 709.
9. GORODETSKII, YU. S., Khim. i Fiz-Kim. Metody Issled. Soedin. Vopr. Khimii i Khim. Technol. Kishinev 1980, p. 56—9, cf. C.A. **93**, 1980, 212353 n.
10. BORISHCHAK, O. A., Zh. Anal. Khim. **33**, nr. 11, 1978, p. 2134.
11. MATSUMOTO,, K. OSAJIMA, Y. Kyushu Daigaku Nogakubu Gakugei Zasski, **30**, nr. 4, 1976, p. 143, cf. C.A. **85**, 53676 m, 1976.
12. ROLF, NEEB, ,,Inverse Polarographie und Voltammetrie'', Verlag Chemie Gmb.H Weinheim/Bergstr. 1969.
13. STAHR, H. Brevet S.U.A. 3964981, 1976.

Intrat în redacţie: 21.X.1981

recenzii

Iu. B. AMERIK, B. A. KRENŢEL, ,,Himiia jidkih kristallov i mezomorfnîh polimernlh sistem'' **(Chimia cristalelor lichide şi a sistemelor polimere mezomorfe)**, Nauka, Moscova, 1981. 288 pag.

Monografia îşi propune să informeze cititorul asupra lucrărilor în domeniul sintezei şi proprietăţilor cristalelor lichide formate de substanţe cu moleculă mică sau macromoleculare, precum şi asupra transformărilor chimice care decurg în sisteme mezomorfe. Investigaţiile în acest domeniu, începute spre sfîrşitul secolului trecut, s-au amplificat şi intensificat mult în ultimele decenii, stimulate nu numai de interesul ştiinţific, ci şi de aplicaţiile practice tot mai importante. Odată cu aceasta s-au acumulat treptat şi informaţiile corespunzătoare în domeniul compuşilor macromoleculari.

După o scurtă introducere, în care se prezintă stările de agregare ale materiei, autorii trec la primul capitol, în care se discută starea lichid-cristalină şi proprietăţile ei. După o prezentare relativ detaliată a problemelor de structură, se tratează, pe rînd, proprietăţile optice, anizotropia proprietăţilor electrice şi magnetice, proprietăţile electrooptice şi viscozitatea cristalelor lichide. Informaţiile privind căile de sinteză şi relaţiile dintre structura şi arhitectonica mezofazei formate de moleculele sintetizate s-au acumulat în timp, astfel încît, încă din 1962, făceau posibilă sistematizarea în scopul prevederii şi dirijării sintezelor necesare. În prezent, se cunosc peste 5000 de astfel de substanţe, şi numărul lor creşte accelerat de la un an la altul, accelerare ce se explică atît prin interesul economic, cît şi prin faptul că experienţa deja acumulată permite scurtarea timpului necesar pentru sinteza de substanţe noi şi chiar prevederea structurilor necesare pentru ca substanţele să prezinte un anumit mezomorfism şi anumite proprietăţi. Acestor aspecte autorii le-au consacrat cel de-al II-lea capitol al cărţii.

Cel de-al III-lea capitol tratează tranziţiile de fază şi unele particularităţi ale formelor mezomorfe, discutînd aici despre cristalele plastice şi despre alte fenomene ce au loc în proximitatea tranziţiilor de fază în topiturile izotrope ale substanţelor mezogene. În legătură cu natura tranziţiilor de fază, atenţia este concentrată asupra teoriilor dezvoltate de Frenkel şi de Landau, precum şi asupra modelului perfecţionat propus de Pople şi Karash, plecînd de la modelul teoretic propus anterior de Lennard-Jonnes şi Devonshire.

Faptul că unele dintre cele mai interesante aplicaţii practice ale cristalelor lichide se bazează pe efectul difuziunii dinamice a luminii de către cristalele nematice, pe reflectarea selectivă a luminii de către cristalele colesterice etc. implică utilizarea substanţelor în straturi subţiri şi acesta se pare că a fost unul dintre punctele de plecare pentru găsirea unor polimeri cu proprietăţi mezogene, cunoscînd apriori posibilităţile peliculogene ale polimerilor. Pe de altă parte, timpii de relaxare în polimeri fiind mai mari, nu permit utilizarea lor atunci cînd este necesară o schimbare rapidă a imaginii, dar îi recomandă acolo unde conservarea imaginii este necesară. De aceea, autorii rezervă un amplu capitol, al IV-lea, sistemelor de oligomeri şi de polimeri cu proprietăţi de cristale lichide, discutînd posibilităţile de realizare a stărilor mezomorfe în sistemele macromoleculare, sistemele liotrope pe bază de polimeri cu catenă rigidă, polimerii mezogeni termotropi (cu grupele mezogene în catena principală şi în ramificaţii), precum şi realizarea unor sisteme lichid-cristaline pe bază de copolimeri bloc.

Reacţiile chimice în medii lichid-cristaline fac obiectul capitolului al V-lea, în care se discută reacţiile cu participarea moleculelor mici, în solvenţi cu proprietăţi mezomorfe. Partea a doua a capitolului este consacrată reacţiilor de polimerizare în cristale lichide, probabil cele mai amplu studiate dintre reacţiile chimice, tratîndu-se particularităţile fenomenului, polimerizarea în stare de tranziţie, microstructura polimerilor ce iau naştere în astfel de condiţii, inclusiv formarea de compuşi macromoleculari capabili de a avea o structură mezomorfă. În prezent, cunoştinţele acumulate asupra cristalelor lichide permit noi interpretări şi abordări experimentale ale unor probleme de biologie moleculară, şi de aceea autorii au considerat oportun să discute, într-o formă succintă, în capitolul al VI-lea şi implicaţiile biologice ale chimiei stării mezomorfe.

Ultimile două capitole sînt rezervate unor scurte prezentări ale aplicaţiilor cristalelor lichide (din molecule mici sau din polimeri), ca fază staţionară în gazocromatografie, solvent în spectroscopia R.M.N. şi în alte tipuri de spectroscopie, iar apoi exploatarea proprietăţilor termo-, electro- şi magnetooptice pentru realizarea de diferite dispozitive, studierea curgerii şi fenomenelor la interfaţă etc.

G. IVAN

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe privind producția și consumul mondial de sulf

Ca urmare a crizei economice mondiale, care în cel de-al doilea semestru al anului trecut s-a adîncit tot mai mult, în țările capitaliste consumul de îngrășăminte fosfatice a scăzut, antrenînd și scăderea consumului de sulf elementar. La această scădere s-a adăugat și apariția unor noi producători de sulf în Orientul Mijlociu, situație care a dus, inerent, la scăderea prețului sulfului pe piața mondială. În tabelul 1 se indică evoluția prețurilor de export al sulfului, în dolari/t, în condiții f.o.b. în perioada 1981—1982.

Tabelul 1

	Sem. II/1981	Sem. I/1982	Sem. II/1982
Canada	105—120	110—113	110—113
Polonia	125—140	125—140	115—120
S.U.A.	125—135	125—135	110—115
Orientul Mijlociu	140—150	123—130	112—120

Mult mai mult au scăzut prețurile în condiții c&f., ca urmare a scăderii costului transportului pe apă, după cum rezultă din tabelul 2, în care se indică prețul sulfului solid, în dolari/t franco port consumator:

Tabelul 2

	Sem. II/1981	Sem. I/1982	Sem. II/1982
Europa de nord-vest	146—152,50	122—135	118—125
Porturi europene pe Mediterana	146—165	132—150	123—135
Porturi asiatice în sud-estul Pacificului	125—180	125—160	125—140
Porturi din America Latină	145—175	140—160	118—140

Procesul de stagnare prin care trece transportul maritim în vrac, ca urmare a reducerii volumului de transport la roci fosfatice, îngrășăminte chimice, sulf etc., a dus la o reducere foarte mare a tarifelor de transport. În tabelul 3 se indică, printr-un exemplu reprezentativ, evoluția tarifului transportului unei tone de sulf din Canada (Vancouver) pînă în India, în dolari/t.

Nivelul tarifului de transport atins în iulie 1982 reprezintă 88% din cel mai redus nivel atins în luna ianuarie 1978, și, după părerea Consiliului general naval englez, constituie cea mai dramatică situație din ultimii cincizeci de ani.

În aceste condiții, evoluția exportului de sulf din principalele șapte țări exportatoare a cunoscut, de asemenea, un declin în anul 1982, așa cum rezultă din tabelul 4, în care exportul este exprimat în mii t.

Tabelul 3

Anul 1980		Anul 1981		Anul 1982	
april.	59,00	mart.	55,25	ian.	35,25
mai	60,00	april.	55,25	febr.	35,00
iun.	59,00	iun.	53,00	iun.	30,00
oct.	50,00	aug.	38,00	iul.	22,00
noiemb.	54,00	sept.	36,75	aug.	22,50
		oct.	35,25		
		noiemb.	35,25		
		dec.	35,25		

Tabelul 4

Țara	Sem. I/1980	Sem. I/1981	Sem. I/1982
Canada	3326	3633	3530
S.U.A.	960	775	417
Mexic	531	682	431
Polonia	2001	2034	1982
Franța	639	500	336
R. F. Germania	241	233	320
Japonia	225	123	156
Total	7833	7980	7171

Dacă la acestea se mai adaugă și exportul de sulf al Arabiei Saudite, Iranului și Irakului, volumul total al exportului în primul semestru al anului 1982 (de data aceasta pentru principalele zece țări exportatoare) crește la 7 430 000 t, menținîndu-se, însă, în același raport față de cel al semestrului I/1981, respectiv cu 10% mai mic.

Scăderea consumului mondial de sulf nu se manifestă, însă, numai prin reducerea importurilor, ci și prin scăderea producției de acid sulfuric din sulf elementar în țările producătoare de sulf. Astfel, în S.U.A., în semestrul I/1982, producția de acid sulfuric din sulf elementar a atins 13,5 mil. t, față de 19 mil. t în semestrul I/1981, ceea ce reprezintă o scădere de aproximativ 5,5 mil. t. Conform datelor publicate, consumul total de sulf elementar al S.U.A. a atins, în perioada ianuarie-iulie 1982, 5,2 mil. t față de 7,05 mil. t în aceeași perioadă a anului 1981, respectiv cu 1,85 mil. t mai puțin.

În această situație, sulful elementar obținut prin procedeul Frasch a devenit necompetitiv în raport cu cel recuperat prin prăjirea sulfurilor metalice.

În țările vest-europene, importul de sulf a scăzut de la 2 763 000 t, în semestrul I/1980, la 2 199 000 în semestrul I/1981 și, respectiv, la 1 753 000 t în semestrul I/1982, ceea ce ar reprezenta o scădere de aproximativ 2 mil. t sulf/an, în interval de doi ani.

Cea mai mare scădere a consumului de sulf se remarcă în Anglia, unde, ca urmare a reducerii producției de îngrășăminte fosfatice, a scăzut și consumul de acid sulfuric și, respectiv, de sulf elementar.

În Franţa, care este cel de-al doilea mare consumator de sulf din ţările vest-europene, consumul a scăzut, în primul semestru al anului 1982, cu circa 9%, faţă de aceeaşi perioadă a anului 1981.
Producţia franceză de sulf, din zăcămintele de gaze sulfuroase de la Lacq, a scăzut de la 906 000 t, în semestrul I/1981, la 834 000 t, în semestrul I/1982.
În Australia şi Noua Zeelandă, consumul de sulf a scăzut, în primul semestru al anului 1982, cu 40% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1980, în timp ce, în ţările în curs de dezvoltare din Africa, a crescut, în aceeaşi perioadă, cu 13%. În ţările Americii de Sud consumul de sulf a scăzut cu circa 25% în semestrul I/1982, în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1980.

În această conjunctură, în care producătorii mari de sulf elementar nativ sînt constrînşi să-şi reducă volumul extracţiei, datorită scăderii consumului mondial de sulf, ţările producătoare de ţiţei şi de gaze naturale din Orientul Mijlociu sînt constrînse să-şi îmbunătăţească calitatea produselor exportate, în aceste condiţii devenind producătoare şi, totodată, exportatoare de sulf.

Dintre acestea, Kuweitul este, în prezent, şi se prevede că se va menţine şi în viitorii ani, cel mai mare producător şi exportator de sulf din Orientul Mijlociu. Producţia de sulf a început în Kuweit în anul 1968, cînd a fost pusă în funcţiune o instalaţie de desulfurare, cu o capacitate de producţie de 109 000 t/an sulf. O a doua instalaţie de desulfurare a fost pusă în funcţiune în anul 1980, cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an, iar în anul 1984 va fi pusă în funcţiune o a treia instalaţie de desulfurare, cu 3 linii, avînd fiecare o producţie de 267 t/zi sulf, care se construieşte cu concursul unor companii japoneze. În sfîrşit, în anul 1986, se prevede punerea în funcţiune a altor două instalaţii de recuperare a sulfului din hidrocarburi, fiecare cu o capacitate de producţie de 400 t/zi sulf.

Aceste dezvoltări de producţie a sulfului sînt determinate de creşterea gradului de prelucrare a ţiţeiurilor sulfuroase în propriile rafinării, ca urmare a extinderii capacităţilor de prelucrare a ţiţeiului şi a modernizării instalaţiilor. În prezent, se află în fază de studiu un nou proiect de extindere şi modernizare a rafinăriilor, care, dacă se realizează în cursul actualului deceniu, va spori capacitatea de producţie a sulfului recuperat cu încă 1 000 t/zi.

Din întreaga producţie actuală de sulf a Kuweitului, numai o mică parte a fost destinată consumului intern, respectiv, unei instalaţii de 132 000 t/an acid sulfuric, care primea sulful topit de la rafinăria amplasată pe aceeaşi platformă. Această instalaţie a fost construită pentru a asigura necesarul de acid al unei instalaţii de 165 000 t/an sulfat de amoniu, amplasată, de asemenea, pe aceeaşi platformă. Sulfatul de amoniu se consumă în Kuweit în principal în instalaţiile de desalinare a apei. Ca urmare a scăderii preţului sulfatului de amoniu pe piaţa internaţională, unde acest produs se obţine ca deşeu la fabricarea fibrelor poliamidice şi din cocserii, fabricaţia sulfatului de amoniu din Kuweit a avut, începînd din anul 1976, de cînd a fost pusă în funcţiune instalaţia, un caracter intermitent, situaţie în care şi consumul de acid sulfuric şi de sulf elementar a fost cu mult sub necesar. Astfel, în anul 1980, producţia de acid sulfuric a instalaţiei de 132 000 t/an a fost de 11 000 t, iar în 1981 de numai 5 000 t.

Abu-Dhabiul este al doilea producător de sulf important actual şi de perspectivă din Orientul Mijlociu. Prima instalaţie de desulfurare a fost pusă în funcţiune în luna martie 1981, la o capacitate de producţie de 13 000 t/an, ca instalaţie de desulfurare a unor gaze naturale lichefiate. O altă instalaţie de desulfurare, cu o capacitate de producţie de 800 t/zi granule sulf, va fi pusă în funcţiune la sfîrşitul anului 1984, cînd se va construi şi un terminal capabil să manipuleze 1 000 t sulf pe zi.

Bahreinul, care deţine, de asemenea, instalaţii de desulfurare în cadrul rafinăriilor, a produs 40 000 t sulf elementar în 1981 şi, respectiv, 21 000 t sulf, în primul semestru al anului 1982.

Quatarul deţine o singură instalaţie de desulfurare, cu o producţie zilnică de 184 t sulf granulat. Producţia de sulf din anul 1981 a atins 8 800 t şi a fost în întregime exportată. În anul 1982, producţia de sulf a Quatarului este estimată la 13 000 t, ca urmare a punerii în funcţiune a unei a doua instalaţii de desulfurare.
Din cele prezentate, rezultă, că, la nivelul anului 1990, instalaţiile de desulfurare din ţările Orientului Mijlociu vor lansa pe piaţă o cantitate de peste 750 000 t/an sulf elementar.

Sulphur, nr. 162, 1982

M.L.

Evoluţia producţiei şi a consumului de acid sulfuric în ţările capitaliste

Datorită multiplelor sale utilizări, acidul sulfuric a fost considerat de multe decenii ca barometru al activităţii industriale şi, în continuare, al întregii activităţi economice a unei ţări. Deşi prin diversificarea rapidă a producţiei industriale din ultimele decenii, ca urmare a apariţiei unor grupe noi de produse, ca materialele plastice, fibrele sintetice, cauciucurile sintetice etc., acidul sulfuric nu mai constituie unicul „barometru"; el a suferit, totuşi, în ultimii ani influenţa recesiunii economice prin care trece majoritatea ţărilor capitaliste, astfel încît, în anul 1981, producţia de acid sulfuric a acestora a scăzut, în medie, cu 5% faţă de cea atinsă în anul 1980, diferenţiat pe zone geografice.
Astfel, în ţările vest-europene, producţia de acid sulfuric a scăzut, în anul 1981, cu 6% faţă de anul anterior, iar în America de Nord, cu 8%. În aceeaşi perioadă, consumul de acid sulfuric al ţărilor vest-europene a scăzut cu 6%, în America de Nord, cu 7%, în timp ce, în America Latină a crescut cu 6%.
Scăderea consumului a generat şi o scădere a preţului acidului sulfuric. Astfel, în timp ce în ţările nord-vest-europene preţul acidului sulfuric loco producător a fost, la începutul anului 1981, de 40 $/t, în cel de-al doilea semestru, acesta a scăzut la 30 $/t, uneori încheindu-se tranzacţii şi la 25 $/t, ca urmare a apariţiei unei stagnări a consumului de acid sulfuric. Această tendinţă s-a manifestat şi în anul 1982, cînd, cu toată devalorizarea continuă a valutelor, preţul acidului sulfuric, în condiţiile menţionate, nu a depăşit 30 $/t.
În Franţa, producţia de acid sulfuric a scăzut în anul 1981 cu 15%, faţă de anul 1980, în timp ce în Belgia a scăzut cu numai 5,5% în aceeaşi perioadă. În Anglia, producţia de acid sulfuric, care foloseşte în principal ca materie primă sulful elementar, a scăzut cu 15%, în timp ce, în Suedia, producţia de acid sulfuric pornind de la pirită a crescut cu 17 %.
În R. F. Germania, producţia de acid sulfuric realizată în principal pornind de la pirită s-a menţinut staţionară, în timp ce exportul a crescut în medie cu 15%. Volumul total al exportului de acid sulfuric al anului 1981 a fost de 848 000 t din care 180 000 t în Belgia, 98 000 t în Franţa, 228 000 în Olanda, 36 000 t în Canada, 40 000 t în Mexic, 27 000 t în Brazilia, 25 000 t în Venezuela şi 40 000 t în Africa de Sud.
Exportul de acid sulfuric al Olandei a atins 302 000 t în anul 1981, din care 174 000 t în Belgia, 64 000 t în Spania şi 28 000 t în Brazilia. Franţa a exportat în 1981 numai 196 000 t, în principal în Belgia şi Spania, iar Belgia a exportat 113 000 t, respectiv cu 32% mai puţin decît în anul 1980. Anglia a exportat în anul 1981 numai 52 000 t, ca urmare a scăderii producţiei cu 15% şi a consumului intern cu 10%.
Norvegia, care îşi asigură majoritatea producţiei de acid sulfuric pornind de la pirită, a exportat în anul 1981 167 000 t, ceea ce reprezintă o creştere de 26,5% faţă de exportul realizat în anul 1980. Principalii importatori au fost Olanda, Brazilia, Finlanda, Belgia şi Anglia. Suedia, care de asemenea îşi realizează producţia de acid sulfuric folosind ca

materie primă, în principal, pirita, a extins exportul de la 15 000 t în 1980, la 24 000 în 1981.

Spania, care şi-a extins în ultimii ani producţia de acid sulfuric pe pirită din zăcăminte proprii, a exportat, în anul 1981, 51 000 t, din care 12 000 în Turcia, 11 000 t în Algeria, 22 000 t în Somalia şi 5 000 t în Brazilia.

Italia, care, de asemenea, îşi asigură producţia de acid sulfuric, în principal, din pirită, a exportat în anul 1981 71 000 t, din care 44 000 t în Africa de Sud, 7 000 t, în Iugoslavia şi 10 000 t în Turcia.

De pe continentele celor două Americi, principalii producători şi exportatori de acid sulfuric sînt S.U.A. şi Canada, cea din urmă ocupînd primul loc în ceea ce priveşte exportul, cu un volum total de 338 000 t, în anul 1981, faţă de 432 000 t, în anul 1980. Această scădere este determinată, în principal, de scăderea producţiei de îngrăşăminte fosfatice din S.U.A. Trebuie menţionat faptul că Canada dispune de o capacitate de producţie de peste 5 mil. t/an acid sulfuric, realizat în principal din bioxidul de sulf provenit de la prăjirea sulfurilor metalelor neferoase.

S.U.A., care deţine o capacitate de producţie de acid sulfuric de peste 52 mil. t/an, a exportat în 1981 240 000 t, faţă de 319 000 t în anul 1980.

Venezuela a importat în anul 1981 50 000 t acid sulfuric. Pentru reducerea importurilor, în Venezuela se construiesc două instalaţii de acid sulfuric, care vor fi puse în funcţiune în anii 1985–1986. Mexicul a importat în 1981 circa 425 000 t, din care din Japonia 229 000 t, din S.U.A. 141000 t şi din R. F. Germania 40 500 t. Peru a importat 102 000 t acid sulfuric în anul 1980. Ca urmare a punerii în funcţiune a unor instalaţii de obţinere a zincului din sulfuri, în anul 1981 s-a pus în funcţiune şi o instalaţie de acid sulfuric, cu o capacitate de producţie de 177 000 t. În această situaţie, importul de acid sulfuric în anul 1981 a fost de numai 9 000 t.

Brazilia a importat în 1981 85 000 t acid sulfuric din Olanda, Norvegia, R. F. Germania, Belgia şi Spania. În anul 1982, a fost pusă în funcţiune o mare capacitate de producţie de metale neferoase, situaţie în care, prin valorificarea bioxidului de sulf rezultat, Brazilia va deveni în viitorul apropiat o importantă exportatoare de acid sulfuric.

În Asia, principala ţară exportatoare de acid sulfuric este Japonia, care îşi asigură 59% din producţie prin valorificarea gazelor reziduale provenite din prăjirea metalelor neferoase şi 25% din sulf elementar. Întrucît procesul de recesiune industrială s-a făcut resimţit şi în Japonia, reducînd consumul propriu de acid sulfuric, industriaşii japonezi s-au străduit să exporte excedentul de acid sulfuric produs, atingînd în 1981 un volum de export de 635 000 t, din care în Mexic 229 000 t, în Turcia 119 000 t şi în Filipine 143 000 t. Filipinele, care dispuneau în 1981 de o capacitate de producţie de 143 000 t acid sulfuric, vor pune în funcţiune în acest an o uzină de cupru, din care va rezulta ca subprodus 400 000 t/an acid sulfuric, iar în anul 1984 o instalaţie de acid sulfuric din pirită, cu o capacitate de producţie de 450 000 t/an, care vor transforma această zonă din importatoare în exportatoare de acid sulfuric.

În Africa, Tunisia, Marocul şi Egiptul, precum şi Africa de Sud dispun de suficiente capacităţi de producţie de acid sulfuric pentru a-şi acoperi, în anii care urmează, necesarul propriu, importurile de acid sulfuric urmînd să aibă un caracter ocazional. Cel mai mare producător de acid sulfuric din Algeria, şi anume Grupul Sonatrach, care dispune în prezent de o capacitate de producţie de 450 000 t/an, urmează să pună în funcţiune în anii 1983–1984 două noi instalaţii, care vor mări capacitatea de producţie de acid sulfuric a acestui grup la peste 1 mil. t/an, situaţie în care şi această ţară va avea disponibilităţi pentru export. Oceania, care dispune de o capacitate de producţie de circa 4 mil. t/an acid sulfuric, îşi acoperă nevoile proprii din producţia proprie, cantităţile mici importate din Japonia sau din S.U.A. avînd un caracter ocazional.

Din datele succint prezentate se desprind următoarele concluzii:

– acidul sulfuric continuă să rămînă unul dintre barometrele evoluţiei activităţii industriale din ţările capitaliste, suportînd în consecinţă urmările procesului de recesiune prin care trec aceste ţări;

– în timp ce producţia de acid sulfuric din sulf elementar a devenit tot mai ineficientă, ca urmare a preţului sulfului şi, respectiv, al cantităţii de energie foarte mari înglobate în aceasta pentru extracţie şi purificare, producţia din acid sulfuric din pirite şi, mai ales, din sulfurile metalelor neferoase, de unde bioxidul de sulf rezultă ca subprodus, se extinde tot mai mult în ţările ce deţin astfel de zăcăminte, aşa încît acidul sulfuric astfel rezultat tinde să-l înlocuiască pe cel obţinut din sulf elementar. În aceste condiţii, există riscul ca modernele şi compactele instalaţii de acid sulfuric din sulf elementar să înceapă să fie dezafectate.

Sulphur nr. 162, 1982

M.L.

Perspectivele utilizării gazelor naturale

Într-un studiu amplu privind perspectivele utilizării gazelor naturale ca resursă energetică, elaborat anul trecut de Agenţia Internaţională a Energiei, se trage concluzia că acestea pot fi utilizate pe o scară tot mai largă, întrucît rezervele mondiale certe de gaze naturale ale Terrei permit, la nivelul producţiei din anul 1980, asigurarea acestuia pentru o perioadă de 46 de ani, iar rezervele totale estimate permit, la nivelul producţiei din anul 1980, asigurarea omenirii pe o perioadă de peste 150 de ani.

În extinderea utilizării gazelor naturale apar două probleme ce trebuie rezolvate, şi anume: preţul acestora şi asigurarea unei aprovizionări fără întrerupere a consumatorilor. În ceea ce priveşte preţul, el trebuie să fie pentru consumator mai avantajos, din punctul de vedere al efectului util, decît al celorlalţi combustibili pe care îi poate înlocui (fracţiuni petroliere, cărbuni etc.).

În ceea ce priveşte asigurarea alimentării neîntrerupte a consumatorilor, aceasta este o problemă de ordin tehnic,

Tabelul 1

	Producţie, 1980 (%)	Rezerve certe, (%)	Rezerve suplimentare, (%)	Rezerve totale,
America de Nord şi de Sud	720,6(43)	13018(17)	51311(27)	64329
Europa de Vest	202,0(12)	4246(5)	5223(3)	9469
Orientul Mijlociu	121,9(7)	18396(24)	29332(16)	47728
Africa	71,7(4)	5906(8)	26253(14)	32159
Asia	71,9(4)	4259(5)	10264(5)	14523
Antarctica	—	—	3200(2)	3200
Gaze provenite din prelucrări	507,6(30)	31752(41)	63011(33)	94763
Total	1695,7(100)	77577(100)	188594(100)	266171

care depinde de amplasamentul consumatorilor faţă de producători şi, care printr-o cooperare internaţională corespunzătoare, poate fi rezolvată.

Din studiul Agenţiei Internaţionale a Energiei rezultă că, odată rezolvate satisfăcător cele două probleme menţionate, importul de gaze al ţărilor europene poate creşte de la 12% din consumul de resurse energetice ale acestora, cît este în prezent, la circa 50% din consum, în anul 2 000, principalele ţări exportatoare fiind: Uniunea Sovietică, Algeria şi Nigeria.

În această ipoteză se reduce dependenţa producţiei de energie de importul de ţiţei în majoritatea ţărilor industrializate, În tabelul 1 se indică rezervele mondiale de gaze la 1.01.1981, în mrd. m^3.

Trebuie, însă, subliniat faptul că, ţinînd seamă de preţurile actuale ale combustibililor proveniţi din ţiţei, precum şi de preţul cărbunilor, preţurile pe care le pretind producătorii de gaze în unele ţări consumatoare nu va permite decît o extindere foarte modestă a consumului acestora, deşi, permit producătorilor de gaze naturale să realizeze beneficii uriaşe. De aceea, pentru extinderea utilizării gazelor naturale, Organizaţia Internaţională a Energiei recomandă stabilirea, prin negocieri, pentru fiecare caz în parte, a unui nivel de preţ valabil în cadrul unor acorduri de lungă durată, care să fie convenabil pentru ambele părţi contractuale.

În ceea ce priveşte asigurarea aprovizionării continue a consumatorilor, din studiul menţionat rezultă următoarele recomandări: asigurarea importului din mai multe surse, realizarea unor capacităţi de depozitare satisfăcătoare, realizarea de instalaţii de rezervă pentru comprimarea gazelor în cazul cînd acestea sînt transportate prin reţele, realizarea unui sistem de distribuţie prin reţele flexibil, echiparea termocentralelor cu utilajele şi dispozitivele necesare, ca oricînd, pentru asigurarea continuităţii în funcţionarea, aceasta să poate trece pe hidrocarburi lichide etc.

În prezent, gazele naturale asigură în ţările industrializate sub 20% din energia primară totală a acestora, dar ponderea lor variază pe zone geografice de la 20% în America de Nord, la 15% în Europa şi, respectiv, la 7% în ţările industrializate din zona Pacificului.

La sfîrşitul acestui secol se întrevede că ponderea gazelor naturale în energia primară totală va spori substanţial, cu excepţia Americii de Nord, unde se apreciază ca, la sfîrşitul secolului, ponderea gazelor naturale în energia primară totală va scădea de la 26% la 16–22%.

În ţările membre ale Pieţii comune, există o preocupare susţinută pentru economisirea energiei. Comisiile de specialitate însărcinate cu examinarea acestei probleme au elaborat un studiu cu privire la necesitatea extinderii utilizării gazelor naturale, din care se desprind următoarele propuneri:

– încurajarea extinderii explorărilor şi a producţiei de gaze naturale;

– diversificarea importurilor;

– dezvoltarea producţiei de gaze naturale sintetice;

– crearea de noi depozite de gaze;

– crearea de rezerve în capacităţile de producţie existente;

– extinderea sistemelor de interconectare a transporturilor.

Cu prilejul unei conferinţe organizate de grupul Petrotech, care a avut loc la Amsterdam anul trecut, s-au prezentat studii de prognoză privind evoluţia producţiei şi consumului de gaze naturale din ţările vest-europene, din care se desprind următoarele concluzii:

– producţia de gaze naturale a ţărilor vest-europene va rămîne relativ constantă pînă în anul 1990, la un nivel de 7,4 trilioane picioare cubice/an, şi apoi va scădea continuu pînă în anul 2 000, pînă la 5,4–6,1 trilioane picioare cubice/an;

– gazele provenite din gazificarea cărbunilor vor compensa, la nivelul anului 2 000, circa 25–40% din scăderea producţiei de gaze naturale din aceste ţări;

– completînd producţia internă cu importul de gaze naturale, ponderea acestora în consumul total de resurse energetice va creşte de la 14%, în anul 1980, la 15%, în anul 2 000.

În ceea ce priveşte producţia şi importul de gaze naturale al ţărilor membre ale Organizaţiei economice pentru cooperare şi dezvoltare, pe perioada 1980–2 000, previziunile exprimate în mrd. m^3/an, sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

	1980	1985	1990	2000
Producţie				
America de Nord	621,8	600–694	572–758	547–818
din care:				
S.U.A.	552,2	479–552	456–597	447–634
Canada	69,6	121–142	116–161	100–184
Europa de Vest	199,2	189–195	174–191	125–181
din care:				
Olanda	90,9	75	60	25
Norvegia	29,2	35	36–42	36–63
Anglia	37,3	42	40–44	36–48
Alte ţări	42,7	37–43	38–45	28–45
Zona Pacificului	14,4	25	39	34–57
Total OECD	835,4	814–914	785–988	706–1056
Import	55	–	118	154
din care:				
Pe conductă	24	–	53	67
Gaze naturale lichefiate	31	–	65	87

Atît extinderea exploatărilor pentru menţinerea nivelului producţiei realizate, cît şi extinderea exporturilor implică investiţii foarte mari, care se vor realiza cu ajutorul capitalurilor care nu se mai investesc în anumite ramuri industriale. Din examinarea datelor din tabelul 2, rezultă că zona cea mai afectată de epuizarea rezervelor proprii de gaze naturale este S.U.A., care din punct de vedere energetic îşi acoperea la nivelul anului 1978 numai 78% din necesar din resurse proprii, pentru restul de 28% din necesar recurgînd la import, în principal, de ţiţei.

Această situaţie a generat o amplă analiză a posibilităţilor de a trece industria energetică pe resurse proprii, pentru a asigura acestei ţări din punct de vedere energetic o independenţă pe cît posibil totală.

În acest sens, se prevede extinderea utilizării cărbunelui, a energiei nucleare, geotermice şi a altor resurse neconvenţionale în locul ţiţeiului şi al gazelor naturale. Aceste măsuri, apreciază experţii, vor permite în anul 1995 ca S.U.A. să-şi acopere din resurse proprii circa 91% din necesarul de energie.

În vederea atingerii acestui obiectiv, consumul de cărbune se va dubla în S.U.A. pînă în anul 1995, cînd el va asigura 30% din necesarul de energie al acelui an şi va atinge 1,7 mrd. t. Ponderea energiei hidroelectrice la nivelul anului 1995 continuă să rămînă modestă (4%), ca şi cea a energiei nucleare (8%).

Este interesant de remarcat faptul că, din studiile de prognoză recent elaborate, se apreciază că în S.U.A. consumul de resurse energetice pentru automobile şi motociclete va scădea în perioada 1980–1995 cu 5%, iar consumul total de energie din sectorul transporturilor, care a cunoscut un indice mediu de creştere de 3%, în perioada 1965–1980, şi care are o pondere de 32% din consumul total

de energie al acestei țări, va cunoaște un indice mediu de creștere anual de numai 0,2%, în perioada 1980—1995. Principalul consumator de energie din S.U.A., va rămîne, în anii care urmează, industria, care va prelua în 1995 43% din întreaga energie produsă. Prin măsurile de recuperare a energiei consumate, se apreciază că în perioada 1980—1995 indicele mediu anual de creștere a consumului de energie în industrie va fi de 1,4%.

În ceea ce privește consumul de energie casnic, el se apreciază că nu va crește cu mai mult de 0,5%/an, în perioada 1980—1995. Consumul de energie din sectorul comercial și al instituțiilor, care a reprezentat în anul 1980 11% din consumul total de energie din S.U.A., se apreciază că va crește în perioada 1980—1995 cu un indice mediu anual de 1%. Pe ansamblul țării, în perioada 1980—1995, consumul total de energie se apreciază că va crește cu un indice mediu anual de 1,5%, față de o creștere medie anuală de 3,1%, prevăzută pentru venitul național.

O prognoză de ansamblu privind necesarul și producția mondială de energie, exprimată în BTU.10^{15}, pe perioada 1978—1990, comparativ cu perioada 1960—1978, este indicată în tabelul 3.

Din examinarea acestui tabel se desprind următoarele concluzii:

În ceea ce privește indicele mediu anual mondial de creștere al consumului de energie pe ramuri, singura ramură la care aceasta se menține în perioada 1978—1990 la același nivel ca și în perioada 1960—1973 este industria (4,4%), la toate celelalte ramuri consumatoare prevăzîndu-se indici de creștere medie anuală mai mici în anii care urmează, în comparație cu perioada 1960—1973.

În ceea ce privește indicele mediu anual de creștere al producției de energie electrică pe resurse, cea mai spectaculoasă creștere o va cunoaște cărbunele (4,1% anual, în perioada 1978—1990, față de 1,0% anual, în perioada 1960—1973). Un indice mediu anual de creștere mai mic îl va cunoaște resursele care nu folosesc hidrocarburi (7,6% anual, în perioada 1978—1990, față de 6,4% anual, în perioada 1960—1973), în timp ce consumul de țiței și de gaze naturale vor cunoaște indici de creștere mult mai mici în perioada 1978—1990, față de 1960—1973, indicele pentru țiței în perspectivă fiind sub jumătatea celui realizat în perioada luată ca etalon.

Tabelul 3

	1960	1973	1978	1990	Indice anual de creștere (%)	
					1960 — 1973	1978 — 1990
Consum mondial total din care:	128,0	242,7	281,5	467,4	5,0	4,3
— pentru vehicule	12,5	26,8	30,3	45,1	6,0	3,4
— în scopuri casnice	24,8	34,7	38,7	48,7	2,6	1,9
— energie electrică	25,6	68,0	85,1	159,6	7,8	5,4
— în scopuri industriale	65,0	113,2	127,4	214,0	4,4	4,4
Producția mondială totală din care:	131,3	249,2	283,3	469,9	5,1	4,3
— cărbuni	60,8	69,4	79,9	129,6	1,0	4,1
— țiței	45,4	117,8	128,0	196,0	7,6	3,6
— gaze naturale	17,7	45,3	51,4	86,2	7,5	4,4
— alte surse	7,5	16,7	24,1	58,1	6,4	7,6

M.L.

Hydroc. Proc. 7, 1982

tehnico-științifice

Desulfurarea gazelor reziduale — o nouă sursă de materii prime pentru acidul sulfuric

Ca urmare a extinderii utilizării cărbunilor sau a fracțiilor grele de hidrocarburi cu sulf în termocentrale și a necesității evacuării în atmosferă a unor gaze reziduale care să nu polueze mediul înconjurător, instalațiile de desulfurare a gazelor reziduale au devenit o necesitate imperioasă. Majoritatea procedeelor convenționale de desulfurare reține bioxidul de sulf din gaze sub forma unor sulfați, care se depun în halde, negăsindu-li-se nici o utilizare.

De aceea, procedeul de desulfurare a gazelor reziduale cu ajutorul oxidului de magneziu, care permite recuperarea bioxidului de sulf sub formă de acid sulfuric și care a fost experimentat în cadrul a două termocentrale din S.U.A., prezintă mult interes. Utilizarea oxidului de magneziu la desulfurarea gazelor reziduale a fost practicată în industria hîrtiei și a celulozei încă din anii '40, dar punerea la punct a unui procedeu capabil să purifice volume mari de gaze reziduale a devenit posibilă abia în anii '60, cînd s-au construit mai multe instalații semiindustriale pentru determinarea parametrilor optimi de funcționare.

Procedeul constă din spălarea gazelor reziduale conținînd bioxid de sulf cu o suspensie apoasă de sulfit de magneziu. Aceasta din urmă reține bioxidul de sulf, cu formarea de bisulfit de magneziu. Pentru menținerea *p*H-ului optim al suspensiei, acesteia i se adaugă hidroxid de magneziu, care trece bisulfitul de magneziu în sulfit de magneziu, care, devenind astfel în exces, cristalizează parțial. Prin descompunerea termică a sulfitului de magneziu se regenerează oxidul de magneziu și se recuperează bioxidul de sulf, care este apoi valorificat sub formă de acid sulfuric. Programul experimental de desulfurare și valorificare a bioxidului de sulf de către compania Philadelphia Electric a început în anul 1971 și s-a încheiat în anul 1979.

Procedeul menționat permite recuperarea a peste 95% din bioxidul de sulf existent în gaze, prin spălarea acestora cu un șlam de sulfit de magneziu de 15—25%. Pentru menținerea *p*H-ului la 6,8, se adaugă hidroxid de magneziu. Excesul de sulfit de magneziu cristalizează în principal sub formă de trihidrat. Acesta este separat prin centrifugare și apoi uscat într-un cuptor rotativ, pentru obținerea sulfitului de magneziu anhidru. În timpul uscării, o parte din sulfit se oxidează la sulfat, așa încît produsul deshidratat conține între 5 și 17% sulfat de magneziu. Temperatura sulfitului de magneziu la ieșirea din cuptor nu depășește 204°C. Calcinarea sulfitului de magneziu are loc într-un cuptor cu strat fluidizat, în care temperatura de lucru variază între 760°C (cînd produsul supus descompunerii termice nu conține și sulfat de magneziu) și 980°C (cînd se asigură descompunerea completă a sulfatului de magneziu existent). Durata de staționare a pulberilor de sulfit de magneziu în cuptorul de descompunere termică este în medie de un minut.

Gazele cu bioxid de sulf rezultate din cuptor, împreună cu pulberile de oxid de magneziu, sînt trecute prin două cicloane, care funcționează în serie și care permit separarea majorității pulberilor de oxid de magneziu antrenat. Particulele cele mai fine, nereținute de cicloane, sînt reținute cu ajutorul unui

filtru electrostatic. Oxidul de magneziu recuperat din cicloane și filtru este reintrodus în circuit, iar gazele conținînd bioxid de sulf sînt trimise la o instalație de acid sulfuric.
Pentru folosirea căldurii gazelor reziduale, ele sînt folosite la preîncălzirea aerului necesar combustiei pentru obținerea gazelor calde, care se introduc în cuptorul cu strat fluidizat.
Pînă la sfîrșitul anului trecut, au fost puse în funcțiune trei instalații industriale pentru desulfurarea gazelor reziduale, și anume una care prelucrează gazele de ardere a cărbunilor cu sulf de la un grup de 340 MW, o alta care prelucrează gazele de ardere de la un grup de 360 MW și a treia care prelucrează gazele de ardere de la un grup de 160 MW.
Bioxidul de sulf rezultat din descompunerea sulfitului de magneziu are, în medie, o concentrație de 17%.
În cazul unor termocentrale mari, la care debitul de bioxid de sulf recuperat pe această cale este, de asemenea mare, apare oportună amplasarea unei instalații de acid sulfuric pe însăși platforma industrială pe care se situează termocentrala.
Sulphur 162, 1982

M.L.

Desulfurarea gazelor reziduale utilizînd un procedeu cu carbonat de sodiu

Prin acest procedeu, gazele reziduale sînt puse în contact cu o ceață de carbonat de sodiu apoasă, într-un uscător cu pulverizare. Se obține o pulbere de sulfit de sodiu cu urme de sulfat de sodiu. Bioxidul de sulf îndepărtat din gaz este prevăzut să aibă un randament de 90%. După trecerea printr-un vas de precipitare, gazele reziduale, din care s-a îndepărtat bioxidul de sulf, sînt îndepărtate, iar pulberea este amestecată cu cocs sau cărbune și aer și trecută într-un vas de reducere, unde sulfitul și sulfatul de sodiu sînt convertite în sulfură de sodiu. Într-un sistem de carbonatare, sulfura de sodiu este combinată cu gaze reziduale bogate în bioxid de carbon, pentru a regenera soluția de spălare cu carbonat de sodiu și, simultan, a produce un flux de gaz, care conține hidrogen sulfurat. Soluția de spălare este reciclată la uscătorul cu pulverizare iar fluxul de gaz cu hidrogen sulfurat este alimentat, de exemplu, într-o instalație Claus.
Sulphur nr. 162, sept-oct. 1982, p. 44

L.B.

Recuperarea căldurii din instalațiile de acid sulfuric

În ultimii ani s-a dat o atenție mai mare recuperării căldurii de la instalațiile de acid sulfuric și s-a spus chiar că aceste instalații sînt mai curînd producătoare de energie, obținîndu-se ca produs secundar acidul sulfuric. Într-o instalație de acid sulfuric, căldura disponibilă provine de la acidul care circulă în turnurile de absorbție și uscare. Tradițional, acidul de la aceste turnuri a fost răcit, fără a se căuta mijloace de recuperare a căldurii, care era apoi pierdută. Una dintre cele mai obișnuite metode de răcire era prin utilizarea răcitoarelor cu serpentine de fontă. În ultimul timp, însă, s-au căutat metode de recuperare a căldurii, conjugate cu atingerea gradului necesar de răcire. Un număr de societăți au instalat sisteme combinate de recuperare a căldurii și de răcire. Cele mai mult utilizate, însă, sînt schimbătoarele de căldură cu plăci. În mod obișnuit se utilizează un ciclu închis cu apă, pentru îndepărtarea căldurii din acid, și aceasta, la rîndul ei, este folosită, în cele mai multe cazuri, pentru preîncălzirea apei de alimentare a boilerelor. Într-o instalație din Anglia, de exemplu, acidul îndepărtat din turnurile de absorbție la 92°C este răcit la 72°C în două instalații, care lucrează în paralel; căldura recuperată este utilizată pentru a urca temperatura apei de alimentare a boilerelor de la cea ambiantă la 80°C.
Sulphur, nr. 162, sept-oct. 1982, p. 44

L.B.

Concentrarea acidului sulfuric diluat și a acidului fosforic cu căldură reziduală

Prima treaptă în reciclarea și regenerarea acizilor uzați este, în general, reconcentrarea. Aceasta reprezintă un procedeu cu un consum mare de energie; energia necesară, desigur, depinde de cantitatea de apă care trebuie să fie evaporată. Utilizarea căldurii reziduale de la instalațiile de producere a acidului sulfuric poate să facă să devină interesantă, din punct de vedere economic, concentrarea chiar a acizilor uzați foarte diluați. Un calcul brut arată că cantitatea de căldură reziduală recuperată de la sistemele de absorbție a SO_3 dintr-o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de 1 000 t/zi este suficientă pentru a evapora aproximativ 28 t/h apă, într-un sistem adecvat de concentrare a acidului. Aceasta înseamnă de exemplu, că aproximativ 1 t acid sulfuric 22% poate fi concentrată la H_2SO_4 70%/t capacitate de producție a H_2SO_4, în instalația principală. Un sistem termic, integrat, potrivit, bazat pe concentratoare tip venturi, a fost pus la punct de Lurgi, în colaborare cu Süd-Chemie AG, în special pentru reconcentrarea acidului sulfuric uzat diluat. Un alt domeniu potențial interesant de aplicare a căldurii reziduale de la fabricarea acidului sulfuric este pentru concentrarea acidului fosforic în complexele mari de îngrășăminte. Instalațiile de acid fosforic sînt consumatoare mari de acid sulfuric, necesitînd aproximativ 2,6—2,9 t acid sulfuric/t P_2O_5. Pentru concentrarea acidului fosforic de 28% P_2O_5 la o concentrație de 50—54% P_2O_5, sînt necesare 2,0—2,2 t abur la presiune joasă/t P_2O_5, pentru a acoperi necesarul de căldură pentru evaporarea apei și deshidratare, în concentratoarele cu vid cu circulație forțată. Cantitatea de căldură recuperată de la instalațiile de acid sulfuric este în mod obișnuit suficientă pentru a înlocui complet aburul la presiune joasă necesar concentratoarelor de acid fosforic asociate. Se mai pune problema dacă nu ar fi mai economic să se utilizeze concentratoare cu efect multiplu, în loc de concentratoare cu efect simplu. Utilizînd evaporatoare cu efect multiplu se reduce necesarul specific de abur pentru concentrare și se economisește consumul de apă de răcire. În cazul folosirii unui concentrator cu efect simplu, sînt necesare 1,2/t abur de presiune joasă/t apă evaporată, la folosirea unui sistem cu efect dublu numai 0,6t/ abur/t apă evaporată, iar cînd se utilizează un sistem cu efect triplu necesarul se reduce la 0,4 t abur/t apă evaporată.
Pentru a putea determina care dintre concentratoare este mai economic de utilizat, trebuie să se țină seama de o serie de considerente (nivelul de temperatură a sursei de căldură, vidul care poate fi atins, proprietățile fizice ale acidului.
Sulphur nr. 162, sept.-oct. 1982, p. 33

L.B.

Un nou catalizator pentru fabricarea anhidridei maleice din butan

Societatea Denka Chemical Corp. a pus la punct un nou catalizator care permite producerea anhidridei maleice din *n*-butan, în loc să utilizeze ca materie primă benzenul. În funcție de locul unde sînt amplasate instalațiile, noul procedeu înlătură cheltuielile de utilizare a echipamentului de spălare și incinerare pentru eliminarea emisiilor de benzen, care, după cum se știe, este o substanță cancerigenă. Catalizatorul este o substanță eterogenă și conține oxizi de metale (alte procedee de obținere a anhidridei maleice din butan utilizează un catalizator care are un suport cu fosfor, vanadiu și alți compuși). Avantajele acestui procedeu sînt: reducerea riscurilor de toxicitate, o disponibilitate mai mare a materiei prime și un preț de cost mai scăzut.
Chem. Eng., dec. 1981, p. 17

L.B.

Producerea fosforului elementar utilizînd energia solară

În prezent, cele mai multe procedee utilizează P_2O_5 din rocile fosfatice pentru producerea acidului fosforic utilizat, la rîndul lui, pentru obținerea îngrășămintelor, sau în alte procedee. Acidul fosforic obținut prin procedeul umed are, însă, dezavantajul de a conține o serie de impurități și, în unele cazuri, este necesară purificarea lui, pentru a putea fi utilizat în continuare. Cu toate îmbu-

nătăţirile aduse procedeelor de purificare a acidului fosforic de cale umedă, există totuşi unii compuşi cu fosfor care nu pot fi obţinuţi decît din fosfor elementar. Prin procedeul termic de fabricare a acidului fosforic se obţine fosforul elementar, dar la un preţ necompetitiv, din cauza consumului mare de energie. De aceea, s-a încercat să se pună la punct procedee de obţinere a fosforului elementar utilizînd un cuptor solar. Acesta a fost experimentat în S.U.A.; ca atmosferă inertă în reactor s-a utilizat argonul, care previne oxidarea fosforului, cînd se formează, răceşte geamurile reactorului şi împinge fosforul din reactor. O soluţie de sulfat de cupru se utilizează pentru colectarea fosforului îndepărtat din reactor. În timpul experienţelor s-a constatat, însă, că datorită combustiei şi descompunerii impurităţilor organice din roca fosfatică, se formează un depozit negru pe geamurile de cuarţ ale reactorului, ceea ce reduce cantitatea de radiaţii solare care trebuie să ajungă la vasele de reacţie. Ca rezultat, temperatura scade sub cea necesară să menţină reacţia. Problema a fost, însă, rezolvată prin creşterea intensităţii radiaţiilor solare, care reuşesc să îndepărteze suficient depozitul, pentru a permite să se atingă o temperatură de reacţie acceptabilă. De asemenea, crescînd viteza de curgere a argonului, se îmbunătăţeşte produsul obţinut.

Phosphorus and Potassium nr. 121, sept-oct 1982, p. 34

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Solmine S.A. a prevăzut intrarea în funcţiune a instalaţiei de acid sulfuric de la Scarlino-Follonica, în anul 1984. Instalaţia va avea o capacitate de 1 400 t/zi şi va folosi pirita din minele societăţii, utilizînd procedeul cu dublă absorbţie. La intrarea în funcţiune a acestei instalaţii, societatea Solmine va avea o capacitate de producţie totală de 1,47 mil. t/an.

Sulphur, nr. 161, iul-aug. 1982, p. 13

L.B.

Societatea Lurgi GmbH din R. F. Germania va furniza în R. P. Chineză o instalaţie de acid sulfuric cu cataliză umedă, care va fi amplasată în provincia Shanxi Sheng. Instalaţia va avea o capacitate de 20 000 t/an acid sulfuric şi va intra în funcţiune în anul 1983.

Sulphur, nr. 161, iul-aug. 1982 p. 15

L.B.

O instalaţie de îngrăşăminte complexe va fi construită în Filipine de către societatea Dravo Corp. of Pittsburg din S.U.A. şi va fi amplasată la Isabel, în insula Leyte. Instalaţia, în valoare de 300 mil. dolari, va intra în funcţiune în anul 1984.

Sulphur nr. 161, iul-aug. 1982, p. 15

L.B.

Noua instalaţie de acid fosforic obţinut pe cale umedă a societăţii Gardiner din S.U.A., care este în construcţie, va avea o capacitate de 381 000 t/an P_2O_5 şi va înlocui instalaţia existentă de prelucrare uscată a rocii, cu o capacitate de 212 000 t/an. Societatea va mai construi o instalaţie de îngrăşăminte DAP cu o capacitate de 360 000 t/an.

Phosphorus and Potassium, nr. 120, iul-aug. 1982, p. 17

L.B.

Societatea Kemira Oy a semnat un contract cu Societatea Sonatrach, din Algeria pentru dezvoltarea şi îmbunătăţirea complexului de îngrăşăminte de la Annaba. Acest complex cuprinde instalaţii pentru producerea a 450 000 t/an acid sulfuric, 165 000 t/an P_2O_5 — acid fosforic, 350 000 t/an îngrăşăminte complexe şi 78 000 t/an P_2O_5 —superfosfat triplu. Recent, au mai intrat în funcţiune două instalaţii, una de amoniac, cu o capacitate de 272 000 t/an N, şi una de azotat de amoniu, cu o capacitate de 114 000 t/an N.

Phosphorus and Potassium nr. 120, iul-aug. 1982, p. 18

L.B.

În India, societatea Dharuhera Chemicals Ltd. construieşte o instalaţie de superfosfat simplu în cadrul uzinelor Dharuhera din Haryana, cu o capacitate de 66 000 t/an. Uzinele cuprind şi o instalaţie de acid sulfuric, care a fost extinsă în anul 1980 la 33 000 t/an.

Phosphorus and Potassium, nr. 120, iul-aug. 1982, p. 18

L.B.

Societatea ICI va mări capacitatea de producţie a peliculelor poliesterice-Melinex din S.U.A. cu 25%, ajungînd la o capacitate totală de 42 000 t/an pelicule poliesterice, la intrarea în funcţiune a ultimei instalaţii, în anul 1984. Peliculele poliesterice Melinex au fost puse la punct de ICI, şi se utilizează pentru ambalaje, microfilme, pelicule fotografice, benzi video etc.

ECN nr. 1045/6, aug. 1982, p. 21

L.B.

Societatea Lurgi, R.F. Germania, va construi o nouă instalaţie de acid sulfuric în Sardinia, la Portovesme. Proiectul acestei instalaţii va cuprinde trei faze. Iniţial, minereul va fi prăjit pentru a produce SO_2; în faza a doua, vor fi separate produsele de la instalaţia de blendă, iar in faza finală se va combina SO_2 cu oxigen, pentru a produce acid sulfuric. Proiectul este evaluat la aproximativ 25 mil. dolari, excluzînd furnalul.

ECN nr. 1045/6, aug. 1982, p. 21

L.B.

În Pakistan, se va extinde industria de îngrăşăminte datorită cererii crescînde de îngrăşăminte din ultima decadă. Astfel societatea National Fertilizer Corp. va construi o instalaţie de uree şi una de îngrăşăminte fosfatice. De asemenea, va mai investi 50 mil. dolari pentru creşterea capacităţii instalaţiei Multan de îngrăşăminte cu azot şi a planificat mărirea capacităţii instalaţiei de amoniac cu 60 t/zi şi a instalaţiei de uree Inventa cu 100 t/zi.

ECN nr. 1045/6, aug. 1982, p. 22

L.B.

În Egipt, se va extinde capacitatea instalaţiei de sodă calcinată de la El Mex de la 80 000 la 200 000 t/an. Noua instalaţie va intra în funcţiune în anul 1986 şi o parte a producţiei sale va fi transformată în 60 000 t/an soluţie sodă caustică 50%.

ECN nr. 1048, sept. 1982, p.29

L.B.

În R. P. Bulgaria se va construi o nouă instalaţie de etilenă la Burgas cu o capacitate de 150 000 t/an, care va înlocui instalaţia veche de 80 000 t/an. Noua instalaţie va utiliza ca materie primă un amestec de benzină grea şi gaze de rafinărie din instalaţiile de cracare catalitică şi de alchilare de la Burgas. Tot aici se va extinde capacitatea instalaţiei de etilenă de la 250 000 la 300 000 t/an. La intrarea în funcţiune a acestor instalaţii capacitatea totală de producţie a etilenei din R. P. Bulgaria va ajunge la 450 000 t/an. De asemenea, societatea Chemische Werke Hüls din R. F. Germania va construi, tot la Burgas, o instalaţie de metil-*terţ*-butileter (MTBE) cu o capacitate de 80 000 t/an. Acest produs se va utiliza în special pentru îmbunătăţirea cifrei octanice a benzinei.

ECN nr. 1048, sept. 1982, p.30.

L.B.

Societatea Jahres Fabrikker din Norvegia, cea mai mare producătoare de acizi graşi şi esteri ai acizilor bazaţi pe materii prime, ca seul şi uleiul de peşte, a anunţat că va produce amine grase şi compuşi cu amoniu cuaternar. Noua instalaţie va intra în funcţiune în anul 1984 şi va avea o capacitate de 7 000 t/an. Aminele grase şi compuşii cuaternari vor fi utilizaţi pentru flotarea mineralelor, ca agenţi antiaglomeranţi, în industria textilă etc.

ECN nr. 1048, sept. 1982, p.30

L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

Industria gazelor din Uniunea Sovietică a devenit una dintre ramurile de bază în economia țării. Producția de gaze naturale a crescut în U.R.S.S. în ultimii ani într-un ritm spectaculos, de la 45 mrd. m^3 în 1960, la 435 mrd. m^3 în 1980. Pentru anul 1985, se prevede ca producția de gaze naturale a Uniunii Sovietice să atingă 600 mrd. m^3. Ca urmare a acestei dezvoltări, ponderea gazelor naturale în balanța energetică a Uniunii Sovietice a atins anul trecut 26,6%, față de 7,8% în anul 1960.

În anul 1982, gazele naturale sînt utilizate în Uniunea Sovietică pentru obținerea a 93% din producția de oțel, 60% din producția de ciment și 95% din producția de îngrășăminte chimice. În scopuri casnice, gazele naturale sînt folosite de peste 200 mil. locuitori.

Uniunea Sovietică deține în prezent cea mai mare rețea pentru transportul gazelor din lume, lungimea totală a conductelor magistrale depășind 130 000 km.

În actualul plan cincinal sînt prevăzute ample lucrări de extindere a rețelelor existente de transport și de distribuție, în paralel cu construirea de noi rețele, ținînd seama de enormele rezerve de gaze naturale ale țării, de 32 000 mrd. m^3.

În perspectivă, zăcămintele de gaze din Asia Centrală vor rămîne cele mai importante resurse de gaze naturale ale Uniunii Sovietice.

Dezvoltarea exploatării zăcămintelor de gaze cu un conținut ridicat de sulf din regiunea Orenburg constituie un alt compartiment important al industriei gazelor din Uniunea Sovietică. Prin construirea unei importante instalații de prelucrare a gazelor, care au o capacitate anuală de 48 mrd. m^3, se obțin 1,1 mil. t sulf, 2,3 mil. t gaze condensate stabile, 400 mii t fracțiune propilenă-butan, precum și alte produse valoroase pentru chimizare.

Prin conductă, peste jumătate din producția de gaze prelucrate din zăcămîntul de la Orenburg sînt exportate în Cehoslovacia, Bulgaria, Ungaria, Polonia și R. D. Germană. În anul 1983, va fi pusă în funcțiune la zăcămîntul de gaze de la Karachagan o instalație similară cu cea de la Orenburg, întrucît gazele din aceste zăcăminte au compoziții similare.

În zona de vest a Siberiei s-au descoperit peste 60 de mari zăcăminte de gaze naturale, a căror rezervă totală depășește 18 000 mrd. m^3. Cele mai importante zăcăminte din această zonă sînt Urengoi, cu o rezervă totală de 6 200 mrd. m^3, Yamburg, cu o rezervă totală de 5 000 mrd. m^3, Zapoliarnoie, cu o rezervă totală de 1 000 mrd. m^3. Medvezhic, cu o rezervă totală de 1 600 mrd. m^3 și Bavanencovo, cu o rezervă totală de 3 000 mrd. m^3. Gazele din zăcămintele din Siberia sînt practic lipsite de sulf și conțin cantități considerabile de produse condensabile și de hidrocarburi superioare.

Dezvoltarea exploatării acestor resurse figurează printre problemele prioritare ale programului energetic al Uniunii Sovietice. Aceste zăcăminte prezintă particularități deosebite. Pe de o parte ele prezintă avantajul că dispun de rezerve foarte mari, fapt ce permite obținerea unor mari cantități de gaze de pe suprafețe relativ restrînse, dar pe de altă parte prezintă dezavantajul amplasării lor în regiuni cu condiții climatice foarte dure. Pentru extracția și prelucrarea gazelor din aceste regiuni, echipamentele trebuie să funcționeze la temperaturi de sub 40°C, ceea ce implică tehnici speciale și, în mod inerent, investiții suplimentare.

Cu toate condițiile grele de exploatare, producția de gaze din aceste zăcăminte urmează să crească la 330—370 mrd. m^3 în anul 1985, la 500 mrd. m^3 în anul 1990, pentru ca în următorii ani să ajungă la 1 000 mrd. m^3.
Pentru realizarea acestui obiectiv în următorii cinci ani, producția de gaze trebuie să crească cu circa 200 mrd. m^3/an. Pe această linie se vor depune eforturi pentru creșterea producției de gaze de la zăcămîntul de la Urengoi la 270 mrd. m^3 în anul 1985.

Odată cu dezvoltarea producției de gaze este necesară și construirea unor rețele uriașe de conducte pentru transportul și distribuția gazelor. În cadrul acestei acțiuni, în actualul cincinal se vor construi 50 000 km magistrale de gaze, din care 26 000 buc. cu un diametru de 1 420 mm, precum și 394 stații de compresoare, cu o putere totală instalată de 24,3 mil. kW.

Noua rețea trebuie să traverseze regiuni foarte accidentate, precum și condiții climaterice grele. Astfel, peste 800 km din traseu sînt pe un teren permanent înghețat, apoi este necesară traversarea munților Urali, a unor regiuni împădurite, a unor regiuni mlăștinoase și a peste 700 de cursuri de apă, ceea ce ridică costul investiției.

Exportul de gaze naturale al Uniunii Sovietice în țările est-europene a început în anul 1968 prin exportul de gaze în Austria.

În anul 1980, ponderea exportului de gaze naturale din Uniunea Sovietică a reprezentat 17% din consumul total de gaze naturale al R. F. Germania, 23% din cel al Italiei, 12% din cel al Franței, 51% din cel al Austriei și 100% din cel al Finlandei.

În prezent, exportul de gaze naturale al Uniunii Sovietice se realizează cu ajutorul unor conducte magistrale de 3 000—4 000 km lungime din Siberia și din alte zăcăminte din partea europeană a Uniunii Sovietice, prin tranzit prin Cehoslovacia, printr-o magistrală cu mai multe conducte ce traversează această țară pe un traseu de circa 900 km și cu o capacitate de transport de peste 25 mrd. m^3/an.

Siguranța funcționării acestei uriașe rețele de distribuție este confirmată de faptul că în ultimii 14 ani, de cînd au început livrările de gaze, acestea nu au fost niciodată întrerupte.

În această perioadă, Uniunea Sovietică a exportat în țările vest-europene peste 120 mrd. m^3 gaze.

La nivelul anului 1982, volumul total al gazelor exportate de Uniunea Sovietică a fost de 60 mrd. m^3 din care 33 mrd. în țări socialiste și 27 mrd. în țările vest-europene. Prin realizarea noii magistrale Urengoi—Europa de vest, țările vest-europene vor dispune de cantități suplimentare de gaze. În acest scop se prevede construirea unei magistrale, care în interiorul teritoriului Uniunii Sovietice va avea o lungime de 4 500 km. Această magistrală va fi echipată cu conducte de 1 420 mm diametru și pentru o presiune de lucru de 75 at. Pentru transportul gazelor pînă în Austria și R. F. Germania, este necesară o altă magistrală de tranzit, cu o lungime totală de circa 900 km.

O altă zonă ce prezintă interes o constituie zăcămintele de gaze naturale din platforma continentală de la Sakalin, ce pot fi livrate sub formă de gaze lichefiate Japoniei.

Primele foraje de explorare au fost efectuate în colaborare cu o serie de companii japoneze în anul 1977, cu rezultate bune. În prezent, s-au identificat două mari zăcăminte, și anume la Odoptinscoie și Savinscoe, care, împreună cu zăcămintele de gaze existente în insula Sakalin, creează premisele favorabile pentru amenajarea exploatărilor și a instalațiilor de lichefiere aferente, astfel încît, în cursul cincinalului 1986—1990, să înceapă exploatarea și livrarea de gaze naturale lichefiate în cantități mari.

În aceste condiții, Uniunea Sovietică a devenit nu numai cel mai mare deținător de resurse energetice de calitate superioară din lume, dar și cel mai mare exportator de astfel de resurse, asigurînd țărilor europene și în viitor și Japoniei aprovizionarea cu gaze naturale în cantități mari.

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Efectele compoziției de solvenți alcooli/apă asupra spectrelor de absorbție optică ale electronilor solvatați. Nivelele de energie ale electronilor solvatați, reflectate în energia de absorbție optică maximă $E_{A\,max}$, sînt determinate mai mult de caracteristicile structurii lichidelor decît prin constanta dielectrică sau momentul molecular de dipol. Lucrarea prezintă efectele cauzate de amestecarea a diferiți solvenți hidroxilici, asupra spectrului de absorbție optică. Adăugarea unui mic procent de apă la un alcool are un efect relativ mare asupra formei spectrului de absorbție optică al electronilor solvatați în lichide. Acest fenomen se produce dacă energia de absorbție optică în alcool pur este diferită de cea în apă. Adăugarea pînă la 10 mol% apă în metanol și alcooli primari cauzează descreșterea $E_{A\,max}$, în timp ce în alcooli secundari și terțiari produce creșterea $E_{A\,max}$. La o concentrație în jur de 10 mol% apă în alcooli primari, $E_{A\,max}$ trece printr-un minim, crește din nou cu creșterea concentrației în apă atingînd un palier la o concentrație în jur de 30 mol% și rămînînd constantă pînă la aproximativ 95 mol% apă; $E_{A\,max}$ scade apoi ușor pînă la compoziția apei pure. Comportamentul alcoolilor secundari și terțiari cu un conținut de apă > 30 mol% este asemănător cu cel al alcoolilor primari. Efectele compoziției apă/alcool asupra parametrilor benzii de absorbție a e_s^- se atribuie variației structurii solventului.

LEU, A. D., JHA, K. N. și FREEMAN, G. R., Can J. Chem., **60**, nr. 18, 15 sept. 1982, p. 2342—2350.

T.S.

Autodifuziunea ionilor Cd^{2+} în zeolit de CdX hidratat. S-a determinat stabilirea fracțională a echilibrului izotopic între o soluție de $Cd(No_3)_2$ și un zeolit de CdX marcat cu ^{115}Cd, în funcție de timp, mărimea particulelor zeolitului și temperatură. Datele experimentale cinetice au fost interpretate în lumina modelului Brown-Sherry-Krambeck și s-au calculat parametrii de activare difuzională a ionilor Cd^{2+} în zeolitul CdX.

TODOROVIĆ, M. B., GAL, I. J., PALIGORIĆ, I. D. și RADAK, V. M. Croat. Chem. Acta, **55**, nr. 3, 1 sept. 1982, p. 287—293.

A. W.

Spectroscopie cu lasere de coloranți de nanosecunde. Laserele de coloranți de nanosecunde sînt surse de radiații foarte eficiente, care se disting printr-un mare domeniu de racordare, performanțe de pornire ridicate și o lărgime spectrală mică. În combinație cu unități de transformare UV și IR, ele permit producerea de impulsuri de nanosecunde de la circa 200 nm pînă în domeniul IR-mijlociu. Pe baza acestor caracteristici, ele se pot utiliza cu mare succes pentru cercetări spectroscopice cu lasere pe atomi și molecule. Diferite metode spectroscopice sînt tratate mai de aproape în articol: prin spectroscopie de fluorescență atomică cu laser se realizează sensibilități de detecție mai mari, spectroscopia de fluorescență moleculară indusă de laser permite detectarea sensibilă a unor specii cu durata de viață scurtă, prin spectroscopia cu excitație electronică se pot sesiza stări excitate, iar prin spectroscopia de absorbție de oscilații în domeniul nanosecundelor este posibilă cercetarea stărilor de oscilații în stări electronice excitate.

KÖNIG, R., MORY, S., ROSENFELD, A., TILCH, J. și LADEMANN, J. Z. Chem., **22**, nr. 8, aug. 1982, p. 288—294.

A.W.

Determinarea proprietăților dielectrice ale substanțelor polare. Lucrarea analizează condițiile de aplicabilitate a unei ecuații publicate de M. Omini, care permite calcularea momentului de dipol și polarizabilității unei substanțe polare prin măsurarea constantei dielectrice a soluțiilor de diverse concentrații ale acestei substanțe într-un solvent nepolar. Pentru testare, s-au determinat constantele dielectrice ale unor amestecuri binare a patru substanțe polare dizolvate în patru solvenți nepolari, în funcție de concentrație și de temperatură. Valorile astfel obținute au fost comparate cu rezultatele determinate pe alte căi. Metoda propusă de Omini se dovedește aplicabilă numai pentru solvenții a căror conformație moleculară nu poate varia mult și care au polarizabilitatea apropiată de cea a solventului. În aceste situații, metoda conduce la rezultate cu erori mai mici de 10%.

DEGREVE, L., PELISSARI, P.R.B. și MURTA, M. M., Can J. Chem., **60**, nr. 18, 15 sept. 1982, p. 2398—2402.

T.S.

Studiul unor cosolvenți pentru polietilenă. Comunicări anterioare arată că polietilena de joasă densitate, cunoscută ca insolubilă într-un singur solvent la temperatură apropiată de temperatura camerei, se dizolvă într-un amestec de doi nesolvenți. Lucrarea prezintă o extindere a acestor studii la cinci noi perechi de cosolvenți. S-a urmărit variația temperaturii de dizolvare și a vîscozității cu compoziția solventului. S-au pus în evidență limitele criteriului Gee pentru cosolvență. Compozițiile de solvent optime, observate pentru diferite sisteme de cosolvenți, au fost comparate cu cele obținute teoretic din ecuațiile Deb și Palit. S-a constatat că diagrama n_{sp}/C funcție de C (n_{sp} = vîscozitatea specifică și C — concentrația soluției de polimer) pentru astfel de sisteme este constituită din drepte cu pantă negativă și în cîteva cazuri, la diluții mari, aceste pante negative sînt așa de pronunțate încît se apropie de cele tipice polielectroliților.

VIDYARTHI, N. și PALIT, S. R., J. Indian Chem. Soc., 59, iun. 1982, p. 748—752 și 753—759.

T.S.

Noi concepții asupra proprietăților soluțiilor de electrolit la echilibru. Lucrarea analizează limitele teoriei Debye — Hückel privind soluțiile de electroliți tari. Se arată că în cazul soluțiilor de electroliți tari conceptul de activitate este eronat datorită influenței puternice a forțelor de coeziune. Se sugerează ca presiunea internă, care este o măsură a forței de coeziune dintr-o soluție, să constituie baza rațională pentru înțelegerea termodinamicii soluțiilor de electroliți. Se propune un model nou, bazat pe postularea unei atmosfere de solvent statistic orientat în jurul ionilor, a cărei rază, la o temperatură dată, descrește cu creșterea concentrației, atîngînd minimum la saturație. Această atmosferă de solvent comportă interacțiuni de tip dipol cu anionii și cationii. Este firesc ca orice perturbare care intervine în starea de echilibru termodinamic a sistemului să afecteze aceste atmosfere și să producă schimbări în entropia sistemului. Studiile experimentale asupra presiunii interne a unei soluții de electrolit la diferite concentrații dau o corelare cu comportarea ei fizico-chimică.

SURYANARAYANA, C. V., J. Indian Chem. Soc., 59, apr. 1982, p. 562—566.

T.S.

Acțiunea umectantă a soluțiilor de agenți tensioactivi asupra suprafețelor dure. Unghiul marginal al apei, respectiv al picăturilor de apă conținînd agenți tensioactivi depinde de tensiunea superficială a lichidului și de polaritatea (tensiunea superficială) probei exeminate. Tensiunea superficială a probei este modificată de factori externi și prin curățire. Pe baza rezultatelor obținute se poate spune că, pentru corpuri hidrofobe, adică pentru toate sorturile de materiale plastice și pentru corpurile hidrofile murdărite prin materiale hidrofobe sînt avantajoși agenții tensioactivi neionici cu un conținut redus de etilenoxid. Pentru corpuri hidrofile sînt indicați agenții tensioactivi înalt-oxietilați. La temperaturi mai joase, n-tensidele cu un rest alchilic scurt umectează mai bine decît cele cu restul alchilic lung. Întrucît majoritatea corpurilor ce trebuie curățate au componente hidrofobe și hidrofile, sînt recomandabile amestecurile de doi agenți tensioactivi. Ideale sînt amestecurile din 7—9 părți agenți tensioactivi cu grad de oxietilare mic și 3—1 părți cu grad de oxietilare ridicat. Asemenea amestecuri sînt indicate pentru toate suprafețele și totodată umectează mai bine decît componențele individuale. Această constatare este valabilă și pentru amestecurile de alchilbenzensulfonat, respectiv ole-

finsulfonat cu sulfat de eter de alcool gras. La alegerea amestecurilor de agenţi tensioactivi sînt de preferat, pe baza capacităţii umectante mai mari, amestecurile anionice. În cazul unor greutăţi de spumare, respectiv de apă dură, se recomandă utilizarea n-tensidelor. Metoda determinării capacităţii de umectare prin măsurarea unghiului marginal prezintă unele avantaje de metoda DIN 53901 folosită pînă acum.

BECK, R., Seifen-Ole-Fette-Wachse, **108** (78) nr. 15, 23 sept. 1982, p. 496—501.

A.W.

Fotoreducerea ionului de argint într-o suspensie de dioxid de titan. Fotoreducerea metalelor la suprafaţa unui semiconductor prezintă interes deoarece de ea este legată o serie de aplicaţii practice, inclusiv conversia luminii solare. În studii anterioare, autorii au investigat reacţiile fotochimice ale sistemului ZnO—Ag^+ şi au efectuat cercetări fotochimice şi electrochimice cu privire la fotoreducerea Ag^+ atît în suspensii de ZnO cît şi pe suprafaţa de ZnO sinterizat. Ei au găsit că reacţia fotochimică indusă prin iradiere cu lumină UV ascultă de un mecanism de celulă locală. În reacţiile fotochimice pe suprafaţa TiO_2, se formează goluri pozitive prin excitare optică, dar nu are loc disoluţia semiconductorului în sine, ca în cazul sistemului cu ZnO. În articolul prezentat se discută fotoreducerea Ag^+ în suspensii apoase de TiO_2, folosind lumina de 365 nm, care este banda de absorbţie fundamentală a TiO_2. Randamentele cuantice la fotoreducerea Ag^+ au fost cuprinse între $0{,}191 \pm 0{,}014$ ($AgClO_2$; 1.10^{-2}M) şi $0{,}084 \pm 0{,}0$ (1.10 M). Se consideră că fotoreducerea la suprafaţa semiconductorului are loc în condiţie de celulă locală, adică viteza netă a reacţiei catodice este egală cu viteza netă a reacţiei anodice în stare fotostaţionară. Pentru examinarea acestei presupuneri a fost efectuat un studiu fotoelectrochimic pe un electrod de TiO_2 sinterizat. Fotoreducerea Ag^+ este accentuată optic prin adaos de uranină. Randamentul cuantic aparent în cazul acesta este 0,01. Se consideră că atît TiO_2 cît şi aranilul au rol în reacţia de fotoreducere a Ag^+. Reacţia la suprafaţa TiO_2 sensibilitată prin adaos de uranină, este iniţiată fie prin transfer de electron (mecanismul prin transfer de elctron) fie prin transfer de energie (mecanismul prin transfer de energie) de la molecule de colorant excitat la TiO_2, ceea ce conduce la o creştere de concentraţie de electroni în banda de conductibilitate. Apoi, electronii din banda de conductibilitate sînt transferaţi la Ag^+ adsorbit la suprafaţă de TiO_2.

HADA, H., YONEZAWA, I. şi SAIKAWA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, nr. 7, iul. 1982, p. 2010—2014.

E.B.

Relaţia dintre intensitatea şi viteza reacţiilor fotochimice. Reacţiile fotochimice au fost clasificate de către BHATTACHARYA şi Dhar în următoarele trei grupe: a) reacţii în care viteza tinde să fie direct proporţională cu rădăcina pătrată a intensităţii; b) reacţii în care viteza este direct proporţională cu intensitatea şi c) reacţii în care viteza este direct proporţională cu pătratul intensităţii. Pentru reacţiile în care procesul primar conduce direct la apariţia produselor finale, dependenţa dintre cele două mărimi este determinată de activare. Dacă reacţia are loc după un mecanism în lanţ, ordinul de reacţie în raport cu purtătorul de lanţ determină dependenţa vitezei de intensitate şi nu molecularitatea totală a acestei etape. Dacă molecularitatea în raport cu purtătorii de lanţ este egală cu unitatea, este probabil ca dependenţa să fie direct proporţională, iar dacă este doi, direct proporţională cu rădăcina pătrată a intensităţii. Variind intensitatea, concentraţia şi natura reactanţilor pe un domeniu larg, pentru aceeaşi reacţie se poate constata trecerea de la dependenţa directă, la rădăcina pătrată.

BHAGWAT, W. V., J. Indian Chem. Soc., **59**, apr. 1982, p. 575—577.

T.S.

Săruri de diazoniu în fotochimie. S-a studiat mecanismul şi cinetica reacţiilor fotochimice ale sărurilor de diazoniu. S-a dovedit că tetrafluoroboratul de diazoniu aromatic este un excelent stingător de triplet. Constantele de viteză obţinute prin fotoliză fulger cu laser, în acetonitril la 300 K, au valori cuprinse în domeniul $1-10 \cdot 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$. Majoritatea sensibilizatorilor conduc la o reacţie de pierdere a unei molecule de azot prin intermediul mecanismului de transfer de energie sau transfer de electroni. În cazul antracenului, cînd constanta de viteză pentru tetrafluoroborat de benzendiazoniu este $5{,}4-0{,}3.10^9$ $M^{-1}s^{-1}$, reacţia implică transferul unui electron, conducînd la formarea unui cation radicalic al antracenului care a fost caracterizat prin spectroscopie de absorbţie. Se presupune că sensibilizatorii de energii înalte, ca de exemplu benzofenona, conduc la apariţia cationilor arilici şi azotului. Procesul poate implica un anumit grad de transfer de sarcină, deoarece el este ceva mai rapid cînd în sărurile de diazoniu sînt prezenţi substituenţi donori de electroni.

SCAIANO, J. C. şi NGUYEN KIM-THUAN, Can. J. Chem., **60**, nr. 17, 1 sept. 1982, p. 2286—2291.

T.S.

Cinetica şi mecanismul creşterii cristalului de wolframat de bariu din topituri de wolframat de sodiu. În orice proces de cristalizare din soluţii apoase sau topituri, mecanismul de creştere a cristalelor poate apare imediat după răcire sau după o perioadă de inducţie. În ambele cazuri, mecanismul de creştere poate fi identic, dar relaţiile cinetice vor diferi în funcţie de durata perioadei de inducţie. Studiul cineticii şi mecanismului de creştere a cristalelor de wolframat de bariu din topitură de wolframat de sodiu s-a făcut prin analiză termică diferenţială (DTA). Temperatura de cristalizare a variat prin răcire continuă de la $T_0 = 800 -$ $- 1000°C$, cu viteza $R_T = 0{,}67 - 3{,}37°C\ min^{-1}$. În timpul unei perioade de inducţie ($\bar{t}$) se dezvoltă în soluţie mici cristalite ($\bar{l} = 0{,}003—0{,}03$ cm) dar principala creştere se produce numai după apariţia unui exces suficient de mare al concentraţiei substanţei dizolvate ($\bar{c}$) la sfîrşitul perioadei de inducţie ($\bar{t}$). Pentru un grad de cristalizare $< 80\%$, lungimea medie a cristalului (l_τ) variază cu timpul de creştere (τ) după ecuaţia:

$$l_\tau^2 = (\bar{l})^2 + 4K_{DI}M\Delta\bar{c}$$

în care K_{DI} este constanta de viteză de difuziune şi M este masa moleculară a sării metalului. Ultimele cristale, în proporţie de 20%, cresc cu o viteză controlată de viteza de evoluţie a excesului de concentraţie a substanţei dizolvate.

ROY, B. N. şi ROY, M. R., Can. J. Chem., **60**, nr. 18, 15 sept. 1982, p. 2321—2324.

T.S.

Cinetica procesului de oxidare anodică a iodurilor în soluţii alcaline. Legat de cercetările intense ce se efectuează în prezent pe linia sintetizării compuşilor oxigenaţi ai halogenilor, s-a studiat cinetica procesului de oxidare anodică a iodurilor în funcţie de *p*H, de concentraţia iodului în soluţie şi de natura electrozilor. S-a stabilit că în soluţii alcaline, iodurile se oxidează, în special, trecînd prin faza electrochimică de formare a iodului molecular, urmată de transformarea acestuia în iodat. Înclinaţia porţiunilor liniare a curbelor de polarizare nu depinde de concentraţia iodurii, valoarea *p*H-ului şi materialul electrozilor.

ASTAŞKO, V. I, DROZDOVICI, V. B, şi NOVIKOV, G. I., Izv. Vîssih Ucebn Zavad, Him i Him. Tehnol, **25**, nr. 9, sept. 1982, p. 1093— 1096

G.G.

Alchilarea benzenului cu cationi alchil. Lucrarea prezintă rezultatele studiului cineticii şi echilibrului reacţiei în fază gazoasă:

$$terţ\text{-}C_4H_9^+ + C_6H_6 \rightleftarrows terţ\text{-}C_4H_9C_6H_6^+$$

Determinările au fost făcute cu un spectrofotometru de masă cu fascicul de electroni pulsaţi şi avînd o sursă de ioni de înaltă presiune. Echilibrul reacţiei este observat în domeniul de temperatură 285 — 385 K. Diagramele van't Hoff ale constantelor de echilibru conduc la $\Delta H_1^\circ = -22 \pm 2$ kcal. mol^{-1} şi $\Delta S_1^\circ = -49 \pm 5$ cal $K^{-1}mol^{-1}$. Constantele de viteză la 305 K sînt: $k_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-28}$ mol^{-2} cm^3 s^{-1} şi $k_2 = 2{,}9 \cdot 10^{-19}$ mol^{-1}

cm^3s^{-1}. Ionul *terț*-$C_4H_9C_6H^+$ se disociază ușor atît datorită energiei de disociere joase (— ΔH_1^0) cît și unei entropii favorabile (— ΔS_1^0). În acest studiu s-a pus în evidență producerea reacților de transalchilare:

terț-$C_4H_9C_6H_6^+$ + alchilbenzen = *terț*-C_4H_9 alchilbenzen$^+$ + C_6H_6

SHARMA, D. K. S., IKUTA, S. și KEBARLE, P. Can. J. Chem., 60, nr. 18, 15 sept. 1982, p. 2325—2331.

T.S.

Cinetica hidrolizei acide a formamidei în amestecuri binare apoase. S-a studiat cinetica hidrolizei acide a formamidei în amestecuri binare apoase, utilizînd drept cosolvenți acetonă dioxan, 2-propanol, și dimetilsulfoxid, în proporție de 10—80%. Solvenții aprotici dipolari și solvenții care nu formează legături de hidrogen cum sînt dioxanul și acetona, produc o creștere a vitezei de reacție. Pe de altă parte, solvenții protici ca alcooli, care pot acționa atît ca donori cît și ca acceptori de legături de hidrogen, produc un efect de încetinire a vitezei de reacție. DMSO, deși solvent aprotic dipolar, care nu formează legături de hidrogen, prezintă un efect de descreștere a vitezei, atribuit de autori interacțiunii puternice cu ionii de hidrogen și asocierii cu moleculele de apă.

MITTAL, S., GUPTA, K. S. și GUPTA, Y K., J. Indian Chem. Soc, 59, apr. 1982, p. 595—598.

T.S.

Cu privire la metateza propenei cu catalizatori pe suport de oxid de metal. Metateza olefinelor este o reacție reversibilă la care se stabilesc echilibre între reactanți cu concentrații finale. Etapa de inițiere este reprezentată de formarea unei carbene de metal, după care urmează reacția acesteia cu olefina cu generarea unui intermediar cu structură de metilciclobutan și apoi scindarea acestuia, cu refacerea structurii olefinice. Metateza are loc prin cataliză, atît omogenă cît și eterogenă. Autorii au studiat metateza propenei pe sisteme catalice formate din oxizi ai metalelor din grupa a VI-a secundară pe suport de γ-Al_2O_3. Astfel, sistemul catalitic WO_3— Al_2O_3 a fost folosit atît în stare oxidată, respectiv reoxidată, cît și în stare redusă. Au fost urmărite activitățile lui de hidrogenare și izomerizare, cele de dimerizare și aromatizare, comportarea activitate-timp a catalizatorului și dezactivarea lui. De asemenea a fost studiată metateza propenei pe catalizator de tip MoO_3— Al_2O_3 și pe cel de tip CrO_3 — Al_2O_3. S-a constatat că sistemele catalitice formate din oxizi ai metalelor din grupa a VI-a secundară, avînd suport de γ-Al_2O_3, prezintă, în dependență de tratamentul prealabil, o comportare diferențiată de activitate și selectivitate la metateza propenei. Sistemul WO_3 — Al_2O_3 în stare de tratament prealabil oxidant manifestă activitate și selectivitate redusă la metateză: nu se atinge o repartiție echimoleculară de hidrocarburi C_2 și C_4. Comportare similară se observă și la catalizatorul în stare reoxidată. O foarte bună activitate la hidrogenare și aromatizare, precum și la dimerizare se observă la catalizatorul oxidat. În stare redusă. sistemul catalitic se manifestă prin mare activitate și selectivitate la metateză, în domeniul de temperaturi 100— 200°C, cu repartiție echimoleculară de hidrocarburi C_2 și C_4. Catalizatorul MoO_3 — Al_2O_3 este mai puțin activ la metateză decît sistemul catalitic WO_3 — Al_2O_3, activitate fiind mai accentuată cînd este în stare oxidată decît atunci cînd este în stare redusă, Un maxim de activitate și selectivitate este atins la 100°C. După 200°C, activitatea și selectivitatea nu depinde de natura tratamentului prealabil. În stare redusă, catalizatorul are accentuate proprietăți de hidrogenare și izomerizare. Sistemul catalitic CrO_3—Al_2O_3 este caracterizat prin totală inactivitate la metateză, independent de natura tratamentului prealabil.

ANDERS, K., FELDHAUS, R., NOWAK, S., CHODANOV, J. S. și MINACHEV, CH., M., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 10, oct. 1982, p. 525—529.

E.B.

Influența componentului de vanadiu asupra vieții catalizatorului WO_3—TiO_2 folosit pentru reducerea No_x cu NH_3. A fost studiată viața catalizatorului WO_3— TiO_2 folosit pentru îndepărtarea de NO cu NH_3. S-a lucrat cu un gaz fluid real conținînd 105 p.p.m. No, 8% H_2O, 4% O_2, 10% CO_2 220— 230 p.p.m. component de vanadiu și 5,2% component de sulf, la 400°C și cu o viteză spațială de 2700 h^{-1}. Raportul interior NH_2/NO a fost 1,0. Testele au fost efectuate pe scară pilot. S-a constatat că oxidarea SO_2 este afectată de o creștere a concentrației de vanadiu și antrenată de oxigenul în exces de la suprafață. Activitatea catalizatorului pentru oxidarea SO_2 crește și cu o creștere a duratei de reacție. La 365°C, conversia de SO_2 pe catalizatorul de 4800 h^{-1} este de patru ori mai mare decît pe catalizatorul proaspăt. Reducerea de NO poate atinge valoarea constantă de 90%, cînd se menține ca atare timp de 4500 h în gazul real. Dacă, însă, catalizatorul WO_3—TiO_2 este folosit în fluxul de gaz care conține un component de vanadiu, de exemplu ulei rezidual Khafji, reducerea nu numai că este mărită la temperaturi mai scăzute, dar și oxidarea de SO_2 este mărită prin acumularea de vanadiu la suprafața catalizatorului. De aceea, pentru scopuri practice, dacă se folosește catalizatorului WO_3—TiO_2 pentru reducerea de NO_x într-un flux de gaz de la un cazan încălzit cu ulei rezidual, este necesar să se întîrzie oxidarea SO_2 la SO_3 fără să fie afectată activitatea de reducere pentru NO_x cu catalizatorul WO_3— TiO_2.

MORIKAWA, S., TAKAHASHI, K., MOGI, J. și KURITA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 7, iul. 1982, p. 2254—2257.

E.B.

Scăderea activității catalizatorilor pe bază de cupru pentru conversia oxidului de carbon în decursul utilizării lor industriale. S-au studiat proprietățile principale (activitatea catalitică, compoziția fazică și chimică, structura poroasă) ale catalizatorilor proaspeți și utilizați în procesul de conversie a CO în utilaje industriale. S-a stabilit că scăderea activității catalitice are loc în urma proceselor de sinterizare și recristalizare, care duc la scăderea suprafeței specifice a catalizatorilor, precum și în urma otrăvirii cu impuritățile prezente în mediul de reacție, în special cu sulf. S-a stabilit o relație între activitatea catalitică, valoarea suprafeței componentei cu conținut de cupru și conținutul de sulf al catalizatorilor.

VAGHINIAN, D. G., KOMOVA, Z. V. ș.a., Him. Prom., nr. 10, oct. 1982, p. 597—600.

G.G.

Studii RES asupra adsorbției SO_2 și CO pe catalizator CuO — alumină. S-a observat că la formarea sulfului elementar prin reducerea SO_2 cu CO, are o eficiență foarte bună catalizatorul CuO-alumină. Mecanismul acestui tip de reacție poate fi studiat urmărind formarea radicalului în timpul adsorbției CO și SO_2 pe suprafață, utilizînd tehnica RES. Intensitatea semnalului ionului Cu^{2-} crește semnificativ la adsorbția CO și mai ales a SO_2, la temperatura camerei, pe un catalizator CuO-alumină evacuat anterior în vid, la 400°C. Intensitatea și forma semnalului RES al Cu^{2-} revin la valoarea inițială cînd probele tratate cu CO sau SO_2 sînt plasate sub vid. La încălzirea catalizatorului pe care s-a reținut CO sau SO_2, intensitatea benzii ionului Cu^{2-} descrește, dar nu revine la zero. În cazul SO_2 apare o nouă linie corespunzînd ionului radical SO_2^-, care nu este afectat de vid. Se admite că ionul SO_2^- nu participă în mecanismul de reducere a SO_2 cu CO pe catalizatorul de CuO alumină

KHULBE, K. C. și MANN, R. S., Can. J. Chem., 60, nr. 18, 15 sept. 1982, p. 2340—2341.

T.S.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea staniului în materii prime minerale. S-a stabilit că în soluțiile obținute prin topirea probei cu sodă și acid boric, avînd un conținut de $0{,}5.10^{-4}$ g/ml SnO_2, staniul se menține total în forma reactivă în intervalul de cel puțin două luni, cu condiția existenței în soluții a unei concentrații de HCl de minimum 0,4 M. Concentrația

de HCl poate fi redusă pînă la 0,2 M cu condiţia măririi concentraţiei totale a ionului clorură, prin introducerea în soluţie a unui adaos de 5 g NaCl/250 ml. soluţie. Staniul (IV), care a trecut în forma reactivă — stabilă poate fi trecut în forma reactivă, necesară determinării, prin fierberea soluţiei acidulate cu HCl.

PIRIUTKO, M.M. şi KOSTÎREVA, T. G., J. Analit. Him., 27, nr. 9, sept. 1982, p. 1644—1647.

G.G.

Determinarea condiţiilor de depunere electrochimică simultană a plumbului şi a bismutului pe anod. În analiza sticlelor şi a silicaţilor complecşi, s-a constatat că în procesul de separare electrochimică a plumbului pe anod, ca PbO_2, simultan se depune şi bismutul sub formă de BiO_2. Au fost determinate condiţiile optime de depunere anodică simultană a bismutului şi plumbului şi s-a delimitat domeniul de formare a soluţiei solide de substituţie în sistemul $PbO_2 - BiO_2$. Între cantităţile de Pb şi Bi depuse există o corelaţie, descrisă prin formula $y = ax^b$.

PIRIUTKO, M. M., BENEDIKTOVA, N. V., şi MEREJINSKI, K. J., J. Analit. Him., 27, nr. 9, sept. 1982, p. 1648—1651.

G.G.

Comportarea unor sensori acoperiţi cu o membrană la măsurători în domeniul p.p.b. Sensorii electrochimici acoperiţi cu membrană, comerciali, au largă aplicabilitate datorită selectivităţii lor faţă de oxigenul dizolvat fizic. Limita inferioară de măsurare cu asemenea sensori este de obicei 0.05 mg O_2/1. Sînt, însă, cazuri unde sensibilitatea sensorilor comerciali nu este suficientă, de exemplu la determinarea conţinutului de oxigen din apele de alimentare a generatoarelor de abur. Folosind cîteva proprietăţi favorabile ale sensorilor comerciali pentru oxigen, sterilizabili prin căldură, autorul a reuşit prin luare de măsuri constructive să scadă limita inferioară a curentului rezidual, ceea ce a făcut posibilă măsurarea concentraţiilor de oxigen din apele de alimentare a cazanelor cu abur din domeniul 0—200 p.p.b. Dispozitivul experimental este format dintr-un circuit închis de lichid, care conţine o coloană cu umplutură de inele Raschig şi cu contracurent pentru aerisire, o celulă electrolitică pentru dezvoltare de oxigen, un manometru sferic, plutitor, şi celula de măsurare cu sensor. Acest sensor nu conţine metale nobile, deoarece atît catodul şi catodul auxiliar, cît şi anodul sînt din grafit. Anodul este acoperit cu argint, depus galvanic, în parte clorurat. Membrana permeabilă pentru oxigen este formată dintr-o folie de teflon. Cea mai mare concentraţie de oxigen folosită la experimentări a fost 200 p.p.b. respectiv 200 μg/1. Limita inferioară a fost dată de curentul rezidual în soluţie 3% $Na_2O_2S_4$. Acest curent rezidual a fost de 3 nA sau 1,5% din valoarea măsurată la 200 μg/l. Folosind o folie de teflon de 24 μm grosime şi un sensor cu suprafaţa catodică, geometrică de $1{,}26.10^{-1}$ cm, s-a găsit o sensibilitate de indicare de 0,785 nA/μg·1^{-2}. Urmărind stabilitatea în timp, în decurs de opt zile, autorul a constatat variaţii de indicare de ± 6,3%. Ca valoare de referinţă a folosit curentul limită de difuziune stabilit la aerisire cu azot, la 25 μg/l oxigen.

SPIEGEL, K., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 10, oct. 1982, p. 523—525.

E.B.

Metode de preconcentrare în analize de urme. În partea introductivă a articolului se definesc unele noţiuni, ca cele de preconcentrare, care poate fi absolută, relativă şi selectivă, de regăsire şi de coeficient de preconcentrare, se discută domeniile de utilizare ale preconcentrării, sursele de erori şi combinarea procedeelor de preconcentrare cu o metodă de determinare de mare sensibilitate, ulterioară. Tratînd metodele de preconcentrare, se distinge evaporarea, iar în cadrul acesteia, volatilizarea elementelor în urme şi cea a matricei, cît şi incinerarea, precipitarea şi coprecipitarea, cristalizarea, sorbţia şi cromatografia, extracţia şi electroliza. În încheiere se face remarca că metodele prezentate se limitează la substanţe anorganice, la cele organice intervenind dificultăţi suplimentare provenite de la sensibilitatea multor compuşi la descompunere termică, lumină, contaminare microbiană, transformări chimice etc., Se menţionează existenţa unor eforturi de mare importanţă privind mecanizarea metodelor de preconcentrare, legătura strînsă dintre dezagregare, preconcentrare şi determinare şi găsirea unor posibilităţi eficiente de preconcentrare.

WERNER, G., Z. Chem., 22, nr. 9, sept. 1982, p. 325—332.

A.W.

Analiza urmelor de plumb, cadmiu şi taliu în medicamente şi preparate farmaceutice respective cu ajutorul spectroscopiei de absorbţie atomică. 1. Cercetările efectuate de autori au drept scop elaborarea unor tehnici optime de dezagregare în analiza unor metale grele, verificarea reproductibilităţii acestora şi, mai ales, găsirea metodelor de dezagregare cele mai economice, adică cu minim de cheltuieli. Ca metodă de incinerare a medicamentelor şi preparatelor farmaceutice s-a preferat incinerarea pe cale umedă cu acid azotic 65%, în balon Kjeldahl, fiind economică şi reproductibilă. Determinarea plumbului, cadmiului şi taliului s-a efectuat prin spectrometrie de absorbţie atomică cu cuve de grafit (metodă fără flacără) întrucît limitele de sesizare sînt cu factorul 10 mai sensibile decît în cazul folosirii flăcării acetilenă-aer. Evaluarea rezultatelor se face cu ajutorul unei calibrări automate cu soluţii de referinţă şi evaluare statistică automată. Metoda a fost testată pe două medicamente — diazepam şi oxifenbutazonă — şi preparate din acestea, provenite de la doi producători diferiţi. Sensibilitatea şi exactitatea procedeului sînt satisfăcătoare.

AKGÜN, E. şi PINDUR, U., Pharm. Ind., 44, nr. 9, sept. 1982, p. 930—931.

E.B.

Determinarea aluminiului din minereurile de fier. Aluminiul este un constituent comun al minereurilor de fier. Determinarea lui este importantă pentru evaluarea minereurilor în scopuri metalurgice. Metodele clasice de determinare sînt greoaie şi imprecise. Lucrarea prezintă o metodă convenabilă şi precisă pentru determinări de rutină, bazată pe separarea preliminară a aluminiului pe răşini schimbătoare de ioni (Dowex-1) şi determinarea spectrofotometrică a acestuia ca oxinat de aluminiu în $CHCl_3$, la *p*H 8,5—9,5. Absorbanţa a fost măsurată la 390 nm. Metoda a fost verificată pe o soluţie de aluminiu, fier şi titan în concentraţii cunoscute. Concentraţia de fier şi titan, normal constatată în minereurile de fier, nu are efect aparent asupra procesului de separare a Al pe răşini schimbătoare de ioni şi nu produce interferenţe în analiza spectrofotometrică. S-a constatat că valorile obţinute pentru concentraţia în aluminiu, prin spectrofotometrie, sînt cu 3—5% mai mici decît se aştepta.

SHARMA, R. N. S. şi MAJUMDAR, M. K., J. Indian Chem. Soc., 59, iun. 1982, p. 790—791.

T.S.

Posibilităţi de mărire a cantităţii informaţionale a metodelor de analiză spectroscopice cu ajutorul tehnicii de calcul. În cazul informaţiilor analitice bidimensionale, de felul celor obţinute prin metode analitice spectroscopice, cantitatea informaţională poate fi mărită prin tehnică de calcul, în principiu pe două căi: printr-o mărire a raportului dintre semnal şi zgomot şi printr-o îmbunătăţire a rezoluţiei. Cunoscîndu-se spectrul de putere al zgomotului, dintre metodele disponibile în principiu pentru mărirea raportului semnal/zgomot (acumularea mărimii măsurate, filtrare analogă, filtrare digitală: filtrare optimală, netezire, autocorelaţie), se pot alege variantele cele mai indicate. Capacitatea de rezoluţie poate fi îmbunătăţită prin calcul prin desfăşurarea funcţiei de măsurare în raport cu funcţia sistemului de analiză, prin metode de ajustare a curbelor, prin diferenţierea funcţiei de semnal sau convoluţia acesteia cu alte funcţii corespunzătoare. Folosirea acestor metode presupune o cuplare directă a calculatorului instrumentului de analiză respectiv, precum şi disponibilitatea unor transformări Fou-

rier rapide. La realizarea practică trebuie avut în vedere că o mărire a raportului semnal/zgomot duce de obicei la o înrăutăţire a rezoluţiei, ceea ce este valabil şi în mod reciproc. De aceea, ameliorarea ambilor parametri este posibilă numai prin combinarea mai multora din procedeele indicate.

DANZER, K., HOPFE, V. şi MARX, Z. Chem., **22**, nr. 9, sept. 1982, p. 332—339.

A.W.

Cromatografia de gaze cu sulfurizare pirolitică. 11. Un aparat perfecţionat şi o procedură pentru scopuri practice. A fost stabilită o nouă metodă de analiză elementară prin care mai multe elemente pot fi determinate simultan. Este o metodă de cromatografie de gaze cu sulfurizare pirolitică (CGPS), care permite totodată determinarea raporturilor dintre atomii de C,H, O şi N. Ea a fost aplicată cu succes la analiza diferiţilor compuşi organici. În prezentul studiu a fost investigată reducerea timpului de analiză cu îmbunătăţirea preciziei şi acurateţei determinărilor. Conform metodei, produsele de reacţie ale sulfurizării pirolitice au fost restrînse la N_2, CO_2, H_2S şi COS. Produsele adiţionale, H_2O şi SO_2 au fost obţinute numai în cazul cînd $C/O < 1$. Durata totală a unei analize a fost redusă de la 35 la 25 min. În afară de îmbunătăţirea preciziei şi acurateţei metodei, a fost adus şi o îmbunătăţire a metodei de calculare a factorilor de calculare folosiţi la stabilirea raporturilor atomice între C, H, O şi C. Eroarea absolută este circa $\pm$ 0,2%.

HARA, T. şi OKUI, F., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 7, iul. 1982, p. 2127—2130.

E.B.

Cromatografia de lichide de înaltă performanţă folosind geluri de polimer pentru analize directe şi caracterizări ale poluanţilor organici solubili în apă. În cadrul studiului lor cu privire la aplicarea unor metode de cromatografie de gaze sau lichide pentru analize directe şi/sau caracterizări ale poluanţilor organici din ape reziduale, în prezentele cercetări autorii au învestigat condiţiile optime şi aplicabilitatea cromatografiei de lichide de înaltă performanţă folosind coloane cu umpluturi de polimeri tipici. Metoda nu necesită un tratament prealabil. Ea a fost testată pe 48 de compuşi organici. S-a constatat că analize directe ale diferiţilor compuşi organici din apă nu pot fi realizate cu coloane umplute cu gel de polistiren. Coloane cu gel de ester poliacrilic sînt indicate pentru analize directe ale majorităţilor compuşilor organici, dar nu pentru analize de compuşi alifatici. Coloanele de gel de polihidroxistiren sînt adecvate pentru analize de compuşi alifatici şi aromatici din apă, dar nu pentru compuşi puternic anionici, ca sulfonaţii, compuşi cationici, ca aminele şi aminoacizii şi compuşi nearomatici cu mase moleculare mai mari de 600. Cea mai bună fază mobilă este formată din 0,02 $mol.l^{-1}$ acid fosforic şi acetonitril (85:15). Temperatura optimă s-a dovedit a fi 40°C. În asemenea condiţii se obţin valori echivalente pentru un taler teoretic de 0,10— 0,25 mm şi timpi de reţinere de aproximativ 8— 60 min, funcţie de diferiţii compuşi din apă. Se dau exemple de aplicare a analizelor unor ape reziduale.

URANO, K., FURUUNE, H. şi HAYASHI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 7, iul. 1982, p. 2248—2253.

E.B.

Identificarea metabolismului unor citostatice cu ajutorul cromatografiei de lichide sub înaltă presiune în combinaţie cu spectrometria de masă cu desorbţie în cîmp. Deşi introdusă numai de cîţiva ani, noua tehnică de ionizare spectrală de masă, şi anume spectrometria cu desorbţie în cîmp a devenit o metodă foarte eficace pentru analiza unor compuşi puternic polari şi labili termic. Folosind şi cromatografia de lichide sub presiune ridicată, în faza inversă, selecţia condiţiilor adecvate de eluţie, în special tipul fazei mobile, devine importantă pentru obţinerea unor spectre de masă cu desorbţie în cîmp ale unor metaboliţi izolaţi. În articol sînt prezentate studii de cromatografie de lichide sub înaltă presiune şi de spectrometrie de masă cu desorbţie în cîmp asupra a doi agenţi antitumorali (metotrexat, MTX şi ciclofosfamidă, CP) precum şi asupra unui medicament nou (4'-(9-acridinilamino)metansulfon-*m*-anisidida, *m*-AMSA) ca exemple de aplicare combinată a celor două tehnici la identificarea structurii unor metaboliţi polari şi labili, rezistenţi la analize uzuale, de structură. Avantajul aplicării spectrometriei cu desorbţie în cîmp constă în analiza unor metaboliţi conjugaţi, polifuncţionali, puternic polari ca, de exemplu, aducţi nucleosidici ai metabolitului de ciclofosfamidă alchilat. Cercetări de spectrometrie de masă cu desorbţie în cîmp în combinaţie cu cromatografia de lichide sub înaltă presiune au condus la identificarea unor conjugate de glutationil şi alţi tioli ca produse provenite din metabolismul medicamentului *m*-AMSA, precum şi la determinarea cantitativă a MTX, PC şi metaboliţilor lor, din produse biologice. Datorită specificităţii ei, metoda spectrometriei de masă cu desorbţie în cîmp pare avantajoasă pentru studii farmacocinetice a unor citostatice şi metaboliţilor lor.

Przybylski, M., Arzneim. — Forsch./Drug Res., **32(II)**, nr. 9, sept. 1982, p. 995—1012.

E.B.

Determinarea argintului în aluminiu prin cromatografie în strat subţire. Cantităţi mici de argint în aluminiul tehnic se pot determina prin cromatografie în strat subţire, pe un strat de celuloză microcristalină, după separare şi concentrare prin coprecipitare cu CdS. Cromatogramele au fost developate printr-un solvent compus din butanol-metanol-apă-acid azotic în proporţia de 80:5:10:5 (v/v). Vizualizarea s-a făcut cu hidrogen sulfurat. După explorarea spoturilor obţinute, concentraţia argintului în probe s-a calculat prin comparaţie cu spoturi de referinţă.

TURINA, S. şi BLAŽEVIĆ, J. Croat. Chem. Acta, 55, nr. 3, 1 sept. 1982, p. 315—319.

A.W.

Determinarea cantitativă a cloramfenicolului cu ajutorul RMN, în preparate farmaceutice. Se prezintă o metodă nouă, simplă pentru determinarea cantitativă a cloramfenicolului. Metoda descrisă, bazată pe spectroscopia RMN (PMR) este rapidă şi nu necesită o reacţie de durată sau o extracţie, înainte de analiza cantitativă. În acest procedeu, totalitatea protonilor aromatici ai cloramfenicolului (δ 7,5— 8,3 p.p.m. cvartet) se compară cu singletul (δ 7,28 p.p.m.) unei cantităţi cunoscute de anhidridă maleică, care este utilizată ca standard intern. Metoda aplicată pe amestecuri standard şi pe capsule comerciale de cloramfenicol s-a dovedit a fi precisă şi reproductibilă: deviaţia standard este de $\pm$ 0,33 (amestecuri sintetice) şi de $\pm$0,48 (capsule). Rezultatele obţinute concordă bine cu cele furnizate de metoda spectroscopică în UV descrisă în FU VIII, **2**. p. 300.

BRUNELLI, C., TIRALTI, M.C şi GRANDOLINI, G., Boll. Chim. Farm., **121**, nr. 5, mai 1982, p. 239—245.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Formarea azoturii de siliciu din bioxid de siliciu în curent de amoniac. S-a stabilit experimental că formarea azoturii de siliciu, Si_3N_4, prin nitrarea unui amestec de bioxid de siliciu şi cărbune, conform reacţiei:

$$6\ SiO_2 + 6C + 4NH_4 \rightarrow Si_2N_4 + 6\ CO + 6\ H_2.$$

începe la temperaturi mai joase şi decurge cu o viteză mai mare decît sinteza uzuală, efectuată prin reacţia directă cu azot. Randamentul reacţiei de sinteză, experimentate, depinde de raportul dintre reactanţi şi de adaosurile de catalizatori.

BARTNIŢKAIA, T. S., PIKUZA, P. P., LUGOVSKAIA, F. S. şi KOSOLAPOVA, T. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Neorg. Materiali, **18**, nr. 10, oct. 1982, p. 1728—1732.

G.G.

Utilizarea dipirazolonilhexilmetanului drept un nou reactiv de extracţie pentru argint. În vederea găsirii unui nou reactiv selectiv de extracţie pentru argint,

s-au cercetat produsele rezultate din condensarea l-fenil-3-metilpirazolonei-5 cu aldehidele aromatice. A fost sintetizat un nou compus — dipirazolonil-hexilmetanul, care a fost testat în extracţia argintului din soluţii amoniacale şi de ioduri. Au fost stabilite condiţiile optime ale procesului de complexare a argintului, noul compus fiind deosebit de eficient ca agent de extracţie.

DEGTEV, M. I., HORIKOVA, M. A., şi JIVOPISŢEV, V. P., Izv. Vissih Ucebn. Zavad. Him. i Him. Tehnol., **25**, nr 9, sept. 1982, p. 1073—1077.

G.G.

Complecşi de metale tranziţionale ai α-naftilaminditiocarbamatului. Au fost preparaţi α-naftilaminditiocarbamatul şi complecşii săi cu Co(II), Ni (II), Cu(II), Ru(III) RH(III), Pd(II), Pt(IV), Zn(II) Cd(II) şi Hg (II) care au fost apoi caracterizaţi prin analiză chimică studii spectrale în IR şi de reflectanţă şi măsurători de susceptibilitate magnetică. În toţi aceşti complecşi, grupa ditiocarbamato are rolul de chelat. S-a stabilit la complecşii de Ni(II), Cu(II) şi Pd(II) o structură plană, pătrată, în timp ce cei de Ru (III) (RhIII)şi Pt(IV) se pare că au o structură octaedrică. Ionul de Co(II) pare să prezinte o geometrie tetraedrică, spre deosebire de alţi complecşi ditiocarbamatici planari, pătraţi, cunoscuţi ai Co(II). Nu s-au putut atribui, însă, structuri definite pentru Zn(II), Cd(II) şi Gg (II) pe baza studiilor limitate.

SIDDIQI, K. S., KHAN, P., KHAN, S., SIDDIQI, M. R H şi ZAIDI, S.A.A., Croat. Chem. Acta, **55**, nr. 3, 1 sept. 1982, p. 271—276.

A.W.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Influenţa condiţiilor de creştere asupra formării microdefectelor în cristalele de siliciu fără dislocaţii. S-a cercetat caracterul repartiţiei microdefectelor în monocristalele de siliciu lipsite de dislocaţii, crescute prin procedeul Ceohralski şi prin topire zonară fără creuzet. S-a stabilit că în cristalele obţinute prin procedeul Ceohralski apare o mare varietate a modului de distribuire a microdefectelor. S-a precizat influenţa atmosferei şi a vitezei de creştere a monocristalelor asupra concentraţiei şi distribuţiei microdefectelor. S-a emis o ipoteză asupra modului de formare a microdefectelor în cazul creşterii monocristalelor de siliciu fără dislocaţii.

GRIŞIN, V. P., KATERUŞINA, L. P., LAINER, L. V., şi REMIZOV, O. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 9, sept. 1982, p. 1437—1439.

G.G.

Elaborarea unor noi procedee criochimice în tehnologia producerii materialelor piezoceramice oxidice. S-a constatat în decursul ultimilor ani că aplicarea unor procedee legate de o răcire foarte avansată permite obţinerea unor noi posibilităţi de transformare a fazelor solide în materialele iniţiale, folosite pentru producerea compuşilor piezoelectrici oxidici. Eficienţa procedeelor criochimice în comparaţie cu cele uzuale este ilustrată în articol prin datele experimentale obţinute în domeniul compuşilor piezoelectrici tehnici pe bază de zirconaţi şi titanaţi de pumb.

TRETIAKOV, I. D. şi FOKIN, V. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 10, oct. 1982, p. 1645—1649.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza, caracterizarea şi izomerizarea termică a unor 1,1,2,2 -tetraarilciclopropani. Lucrarea prezintă sinteza unei serii de 1,1, 2,2,-tetraarilciclopropani prin adiţia unei diarilcarbene la 1,1, -diariletena corespunzătoare. Nucleele benzenice pot avea ca substituenţi în poziţia *para* grupări metil, metoxi şi nitril. Compuşii sintetizaţi au fost caracterizaţi prin: punct de topire, spectrele de absorbţie în IR şi UV şi spectrale RMN ale ^{13}C şi ^{1}H. Au fost examinate efectele substituenţilor asupra deplasărilor chimice în spectrul RMN. Pentru unii dintre derivaţii substituiţi simetric, se constată o bună corespondenţă a deplasărilor chimice cu rezonanţa $\left(\Sigma\sigma_R^0\right)$. Această corelare este sesizabilă numai în cazul cînd legătura $C_\alpha - C_\beta$ nu prezintă polaritate netă. De asemenease prezintă detalii privind izomerizarea termică a acelor derivaţi, pentru care există posibilitatea configuraţiilor *cis* şi *trans*. Pe baza comportării parametrilor ecuaţiei Arrhenius se dovedeşte caracterul biradicalic al stării de tranziţie.

ARNOLD, D. R., WAYNER D.D.M. şi YOSHIDA, M., Can. J. Chem., **60**, nr. 18, 15 sept. 1982, p. 2313—2320.

T.S.

6-Aminochinoline cu acţiune antimalarică. 14, 6-(4-Dietilamino-1- metilbutilamino) -4- metoxi-2-metil şi 2,4-dimetilchinoline cu variaţii ale substituenţilor în poziţiile 5 şi 8. În publicaţii anterioare, autorii au stabilit că pentru 6- aminochinoline cu acţiune antimalarică, moleculele trebuie să prezinte drept caracteristici: prezenţa, în poziţiile 5 şi 8 a unor grupe alcoxi, de preferinţă a două grupe metoxi, ceea ce imprimă activitatea moleculei; prezenţa în poziţia 2 a unei grupe metil şi în poziţia 4 a unei grupe metil sau a unei grupe metoxi ceea ce imprimă o reducere a toxicităţii. În articol se prezintă sinteza a trei derivaţi şi 6-(4-dietilamino-l-metilbutilamino)— 4- metoxi-2-metilchinolinei şi a şase derivaţi ai 6-(4-dietilamino-1-metilbutilamino)- 2,4-dimetilchinolinei avînd diferiţi substituenţi în poziţiile 5 şi 8 (—H,— OH, —OCH_3,—CH_3.Cl). Influenţa substituenţilor asupra activităţii antimalarice şi toxicităţii a fost testată pe *Plasmodium vinckei*. S-a constatat că pentru activitatea antimalarică este necesară prezenţa unei grupe metoxi (cel puţin) în poziţia 5 sau 8, dar cu condiţia să nu existe un substituent în poziţia *para* care să împiedice o oxidare.

DANN, O., NICKEL, P., HÖLZEL, W.-R., LISSON K.-G., FINKA, E. şi STEUDING, W., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **32(II)**, nr. 9, sept. 1982, p. p. 1016—1023.

E.B.

6-Aminochinoline cu acţiune antimalarică. 15. 6- şi 4-Aminochinoline cu grupe amino terţiare, alchilate bazic. Pentru a studia activitatea antimalarică şi toxicitatea a unor derivaţi ai 6-aminochinolinelor acestea au fost acilate şi alchilate la grupa 6-amino secundară, aromatică. De asemenea au fost preparate 4-amino-7-clorchinoline cu grupă 4-amino terţiară, aromatică, pentru urmărirea activităţii antimalarice şi toxicităţii la derivaţi ai 4-aminochinolinelor. La derivaţii N-alchilaţi ai 6- şi 4-aminochinolinelor s-a constatat activitate antimalarică.

DANN, O., STEUDING, W., LISSON, K.-G., SEIDEL, H.-R., FINK, E. şi NICKEL, P., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **32(II)**, nr. 10, oct. 1982, p. p. 219—1223.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

O comparaţie între metodele pentru recalcularea temperaturilor de fierbere a unor fracţiuni de petrol brut şi produse petroliere cu limite strînse. Funcţiunea presiunea de vapori este un procedeu ideal de recalculare pentru calcule tehnico-ştiinţifice. Ea evită toate lipsurile aderente procedeelor grafice şi permite o rezoluţie de mare exactitate. Pentru aplicarea ei raţională este, însă, necesară introducerea unui computer programabil. În articol sînt prezentate şi caracterizate pe scurt cele mai uzuale procedee de recalculare pe cale de calcule şi grafică, a temperaturilor de fierbere a unor fracţiuni de petrol şi produse petroliere. cu limite strînse. Au fost alese şapte temperaturi de fierbere, între 50 şi 350°C şi trei trepte de presiuni, anume 13,3; 1,33 şi 0,13 kPa, temperaturile de fierbere fiind recalculate, respectiv extrase din nomograme, pentru temperaturi echiva-

lente, atmosferice. Concordanţă s-a observat numai între două procedee, anume procedeul Maxwell-Bonnell şi cel bazat pe relaţia Antoine modificată.

MEISSNER, W., HESSELBARTH, M. şi SICHTIG, H., Chem., Tech. (Leipzig), **34**, nr. 10, oct. 1982, p. 518—520.

E.B.

Metode ale schimbului de căldură în tehnica chimică. Tipurile de schimbătoare de căldură pot fi împărţite, în linii mari, în aparate funcţionînd fie la temperaturi scăzute, fie la temperaturi ridicate. La primele este determinant transferul termic prin convecţie, pe cînd în cel de-al doilea caz, schimbul de căldură prin radiaţii. Pentru o perioadă de timp mai scurtă nu se pot întrevedea inovări spectaculare. Îmbunătăţirile se limitează mai mult la detalii constructive şi procedee de calcul matematic cu ajutorul computerelor. Îmbunătăţirile schimbului de căldură trebuie să fie legate întotdeauna de prevederi privind pierderile de presiune, căci acestea intră direct în cheltuielile de exploatare.

SCHOLAND, E., Chem. Ind. **105**, (XXXIV), nr. 9, 1982, p. 600—602

A.W.

Cu privire la experienţe dobîndite la micrositarea cu ultrasunete. Pe baza rezultatelor dobîndite şi a experienţelor proprii, autorii au stabilit ca premise fundamentale pentru o micrositare eficientă şi sigură: o transmitere suficientă a ultrasunetului pe fundul sitei; realizarea unui transport cît mai bun al suspensiei prin fundul sitei. În articol sînt descrise încercările care au drept scop să confirme valabilitatea acestor considerente, să stabilească pentru care domeniu de deschideri ele trebuie respectate pentru realizarea unor durate convenabile de analize şi să stabilească condiţiile de funcţionare pentru care procesul este realizabil. Au fost cercetate trei variante ale unei instalaţii de sitare, anume o cadă cu ultrasunete şi două cu trompă cu ultrasunete. Ca materiale au fost folosite cuarţ (granulometrie $< 40\ \mu m$) şi cretă (granulometrie $32 < \mu m$). Rezultatele cercetărilor diferitelor variante pentru sitare cu ultrasunete au arătat că numai în cazurile unde au fost posibilă o transmitere a ultrasunetului printr-o coloană de lichid şi a fost realizat un înalt transport al suspensiei se poate efectua o sitare eficientă şi prin site cu orificii mici (pînă la 5 μm). Respectînd condiţiile de lucru ale metodei de sitare se poate realiza o foarte bună reproductibilitate, devierile standard fiind $< 0{,}3\%$.

BERNHARDT, C. şi HUSEMANN, K., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 10, oct. 1982, p. 507—511.

E.B.

Aparate de filtrare noi şi verificate. Datorită multiplelor lor posibilităţi tehnologice şi forme constructive, aparatele de filtrare au un larg domeniu de utilizare în industria chimică. Expoziţia ACHEMA-82 a oglindit aceasta printr-un număr mărit, faţă de anul 1979, de firme care au expus şi o rotunjire a paletei de modele a multor ofertanţi. Se găsesc, de asemenea, noi domenii de utilizări pentru aparatele de filtrare, ca, de exemplu, lichefierea cărbunilor, epurarea apelor reziduale (recurgerea la principii noi) şi procedee de recirculare. Se remarcă totodată eforturile pentru găsirea unor noi căi de filtrare a unor amestecuri de materiale dificile, cît şi pentru reducerea umidităţii reziduale a turtelor de filtrare. În articol sînt prezentate tipuri de filtre-prese, filtre cu bandă şi filtre-prese cu bandă, filtre cu discuri şi cu plăci, filtre cu tambur şi alte tipuri de aparate de filtrare, cu specificarea firmelor producătoare şi a caracteristicilor distinctive ale fiecărui aparat.

FREIDINGER, R., Chem. Ind., **105**, (XXXIV), nr. 9, 1982, p. 590—593.

A.W.

Utilizarea industrială a unor noi tipuri de agitatoare industriale. S-au efectuat încercări de laborator şi apoi industriale a unor noi tipuri de agitatoare, caracterizate prin construcţia statică a elementelor care asigură agitarea şi, în consecinţă, prin eliminarea consumului de energie aferent agitatoarelor mobile. Principiul constructiv al noului tip de agitatoare se bazează pe amplasarea în reactoarele chimice a unor şicane de diferite forme, care împart succesiv jetul lichidelor introduse în jeturi secundare, care se întîlnesc şi se divid din nou. Agitatoarele statice au dat rezultate bune în special în cazul amestecării lichidelor vîscoase.

DYLAG, M., PYĆ, M. şi ZIELINSKI, M., Prezm. Chem., **61**, nr. 7, iul. 1982, p. 156—158.

G.G.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Încercări de producere a fosfatului de uree furajer. În instalaţie pilot s-a cercetat o tehnologie discontinuă de producere a fosfatului de uree furajer, din acid fosforic de extracţie de 40% P_2O_5 şi uree, conform reacţiei:

$$H_3PO_4 + CO(NH_2)_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4 — 30\ KJ.$$

Procesul s-a efectuat într-un cristalizor fără agitare, folosindu-se recircularea pulpei şi îndepărtarea adiabatică a căldurii de reacţie. Produsul obţinut se caracterizează printr-o bună filtrabilitate şi un conţinut de impurităţi nocive sub limitele normale.

GÓRECKI, H., HOFFMANN J., KUŻKO, A. şi SCHROEDER, J. Przem. Chem., **61**, nr. 7, iul. 1982, p. 185—187.

G.G.

Elaborarea tehnologiei de producere a metafosfatului de aluminiu. A fost elaborată tehnologia de producere a metafosfatului de aluminiu, bazată pe neutralizarea acidului fosforic cu hidroxid de aluminiu, cu obţinere de ortofosfat de aluminiu monosubstituit şi urmată de tratamentul termic al acestuia într-un uscător orizontal cu pulverizare. Au fost determinaţi parametrii optimi ai procesului: concentraţia H_3PO_4 — 40—50%; raportul $P_2O_5 : Al_2O_3 = 3{,}3$; temperatura 550—600°C.

KUZMENKOV, M. I., PLÎŞEVSKI, S. V., ş. a., Him. Prom., nr. 10, oct. 1982, p. 595—597.

G.G.

Obţinerea carbonatului de cadmiu printr-un procedeu fără deşeuri. Procedeul actual de fabricare a carbonatului de cadmiu prin precipitare implică cîteva operaţii tehnologice dificile, necesită un consum ridicat de HNO_3 Na_2CO_3 şi apă şi, de asemenea, este legat de dificultatea valorificării subprodusului procedeului — $NaNO_3$. Se propune un nou flux tehnologic pentru producerea $CdCO_3$, bazat pe reacţia dintre CdO şi CO_2, în fază apoasă. Schema de lucru elaborată se caracterizează printr-o mare simplitate şi este total lipsită de subproduse şi deşeuri.

NIEĆKO, J., Przem. Chem., **61**, nr. 7, iul. 1982, p. 193—195.

G.G.

Posibilităţi şi probleme la îmbogăţirea şi separarea tehnică a metalelor prin schimbători de ioni. Chiar cu ajutorul schimbătorilor de ioni comercial disponibili şi prin tehnologia cu pat fix dominantă la ora actuală se pot rezolva probleme interesante ale îmbogăţirii şi separării metalelor la scară tehnică. Condiţia de bază este examinarea minuţioasă a situaţiei existente şi, în primul rînd, compararea procesului de schimb ionic în ansamblu (adsorbţie şi desorbţie) cu performanţele unor procedee alternative, precum şi stabilirea parametrilor tehnologici optimi. Dată fiind incertitudinea prevederilor teoretice, în acest scop sînt neapărat necesare numeroase cercetări experimentale în cadrul de mai sus. Elaborarea unor schimbători noi, cu eficacitate specifică mai mare va mări, fără îndoială, posibilităţile de utilizare a schimbătorilor de ioni, dar numai dacă aceştia vor fi regenerabili prin eforturi nu prea mari. În articol sînt dezbătute mai pe larg alegerea şi optimizarea sistemului de schimbător de ioni, prelucrarea schimbătorilor epuizaţi şi utilizarea schimbătorilor de ioni pentru rafinarea şi recuperarea metalelor nobile.

KNOTHE, M., şi ZIEGENBALG, S., Z. Chem., **22**, nr. 8, aug. 1982, p. 295—300.

A.W.

Superaliaje îmbogăţite cu platină. Superaliajele pe bază de Ni sînt aliaje austenitice complexe, cuprinzînd peste 15 elemente, fiecare conferind o anumită specifică materialului. Fazele tipice întîlnite în structura generală sînt matricea, y, precipitatul coerent (Ni_3Al), y', şi diferite elemente refractare, carburi/boruri. Încorporarea unui metal din grupa platinei în aceste aliaje măreşte rezistenţa la coroziunea mediului înconjurător fără a afecta înalta rezistenţă termică. Ameliorarea proprietăţilor unui superaliaj prin îmbogăţirea cu platină, propus pentru construcţia turbinelor de gaz în mediu marin şi industrial, este analizată comparativ cu cele ale unor superaliaje cu o compoziţie apropiată. În acest sens se prezintă comportarea în cicluri de oxidare la temperaturi de 900 — 1100°C, în instalaţia de ardere la 760 şi 900°C, efortul de rupere la temperaturi de 700 — 900°C. Calităţile superioare ale superaliajului cu platină au fost confirmate prin testarea unei turbine în condiţii corozive.

COUPLAND, D. R., HALL, C. V., Mc GILL, I. R. Platinum Metals Review, **26**, nr 4, oct. 1982, p. 146—157.

T.S.

Variaţia proprietăţilor azotatului de amoniu granulat sub influenţa unor adaosuri de minerale naturale. Adaosurile minerale, introduse în topitura de azotat de amoniu, pot influenţa atît structura cristalină a produsului solid şi limitele de stabilitate termică ale modificărilor cristaline, cît şi proprietăţile mecanice şi stabilitatea la aglomerare a granulelor. S-a cercetat influenţa următoarelor minerale naturale asupra caracteristicilor granulelor de azotat de amoniu: glauconit, pirofilit, clinoptilolit. Adaosurile s-au introdus în topitură în cantităţi de 1 — 3%, după măcinare prealabilă. Cele mai bune rezultate s-au obţinut cu adaosuri de glauconit, constatîndu-se nu numai o îmbunătăţire a caracteristicilor mecanice, ci şi a celor agrochimice ale azotatului de amoniu.

VOVKOTRUB, N. F., KOPILEVICI, V. A., STRELŢOV, O. A. şi RUSIN G.G., Izv. Vissih Ucebn. Zavad., Him i Him. Tehnol. **25**, nr. 9, sept. 1982, p. 1111—1114.

G.G.

Migrarea şi transformarea chimică a amoniacului anhidru în sol. Lucrarea prezintă un studiu asupra distribuţiei şi vitezei de nitrificare a amoniacului anhidru, injectat în sol la o adîncime de 11,5 cm. S-a constatat că deplasarea amoniacului, în condiţiile experimentate, se produce pe o rază de 3,7 cm de la linia de injecţie şi aceasta a fost asociată cu creşterea *p*H -ului solului. După 22 zile de la aplicare *p*H-ul solului revine la valoarea iniţială. Transformarea NH_3 aplicat în NO^- porneşte de la periferia zonei de retenţie a amoniacului şi se apropie de punctul de injecţie. S-a constatat că nitrifierea devine apreciabilă numai după şapte zile de la injecţie. Nitrifierea iniţială slabă sugerează posibilitatea aplicării amoniacului înainte de plantare, în sol uscat şi după aceea încorporarea apei prin irigare în cele şapte zile, fără diminuarea apreciabilă a cantităţii de azot prin spălarea NO_3^-.

BAGCHI, B. N., GHOSH, S. N., J. Indian Chem. Soc., **59**, nr. 4, apr. 1982, p. 453—456.

S.T.

MEDICAMENTE

Tablete cu eliberare controlată. 3. Acoperiri din etilceluloză cu compuşi tensioactivi şi substanţe în formă de pulbere. Scopul studiului a fost obţinerea unor cunoştinţe empirice asupra măsurii în care anumiţi agenţi tensioactivi şi materiale în pulbere, solubile în apă, încorporate în pelicule de etilceluloză ale tabletelor influenţează permeabilitatea unor asemenea pelicule. S-au folosit pentru tablete acid salicilic în amestec cu celuloză microcristalină (Avicel PH 1018) şi cu o cantitate mică de stearat de magneziu. Substanţa peliculogenă a fost etilceluloza ; plastifiantul folosit a fost monolaurat de polioxietilensorbitan (Tween 20) sau monoleat de polioxietilensorbitan (Tween 81) sau monolaurat de sorbitan (Span 20). Solidele suspendate în peliculă au fost clorură de sodiu şi zaharoză. Contraionii acidului salicilic pentru peliculă au fost clorura sau iodura de tetrabutilamoniu. Ca vehicul s-a folosit acetona. Peliculele au fost depuse cu ajutorul unor suspensii cu aer. Viteza de dizolvare a acidului salicilic a fost determinată la 37°C. Suprafaţa tabletelor a fost cercetată cu ajutorul microscopului electronic. Viteza de străbatere a acidului salicilic prin pelicula de etilceluloză pură este mică, urmînd o cinetică de ordinul zero. Prezenţa în pelicule a unor substanţe tensioactive folosite drept plastifiant accelerează viteze de permeaţie, în mod diferit funcţie de caracterul lor lipofil. De asemenea, clorura de sodiu şi zaharoza favorizează viteza de străbatere prin peliculă a acidului salicilic. Tween 81 măreşte permeabilitatea prin peliculă, iar Tween 20 o micşorează, cel mai hidrofob agent tensioactiv, Span 20, creşte cel mai mult permeabilitatea prin peliculă. Influenţa contraionilor asupra constantelor de viteză este mai mică decît cea a clorurii de sodiu şi zaharozei. Peliculele conţinînd unul din agenţii tensioactivi menţionaţi şi contraionii acidului salicilic sînt mai permeabile decît peliculele conţinînd numai substanţa tensioactivă sau contraioni.

LINDHOLM, T. şi JUSLIN, M., Pharm. Ind., **44**, nr. 9, sept. 1982, p. 937—941.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Întărirea prin radiaţii de electroni a unor vopsele de dispersie pe bază de răşini acrilice pe suporturi de ciment de azbest. Sînt prezentate cercetările cu privire la întărirea prin radiaţii de electroni a unor vopsele din dispersii de răşini acrilice modificate cu monomer convenţionale (adică saturate). Ca bază pentru formarea peliculelor de vopsea au folosit două dispersii apoase de răşină acrilică: un copolimer din metacrilat de metil şi acrilat de etil şi un copolimer din metacrilat de metil, acrilat de etil, acrilonitril şi acid acrilic. Ca plastifiant s-a preferat un ester al acidului acrilic, respectiv metacrilic. Suportul a fost din plăci de ciment de azbest presate. Prin adaos de amestec de esteri ai acidului poli- şi mono(met)acrilic dispersiile de răşini acrilice, care la temperatura camerei nu formează pelicule, devin peliculogene. Cantităţile de monomer adăugat sînt 5 — 15% în greutate, funcţie de tipul răşinii acrilice. Cu tot conţinutul redus de legături duble, dispersiile modificate cu monomer pot fi întărite cu doze destul de reduse de radiaţii (30 — 70 kGy, adică 3 — 7 Mrad). Produsele finale sînt calitativ echivalente cu cele întărite termic; uneori sînt chiar superioare.

PROKSCH, E. şi ESCHWEILER, H., Farbe Lack, **88**, nr. 10, 182 oct. 1982, p. 809—812.

E.B.

Acţiunea de protecţie a vopselelor cu pigmenţi inhibitori pe suprafeţe de oţel. Metode electrochimice de examinare a acţiunii de protecţie. A fost elaborată o metodă electrochimică de examinare cu care se pot stabili formarea acţiunii de protecţie şi gradul de protecţie a unor pigmenţi inhibatori conţinuţi în vopsele. Metoda se bazează pe determinarea rezistenţei de pătrundere măsurabile la suprafeţe de metal, după formarea acţiunii de protecţie şi îndepărtării peliculei protectoare cu ajutorul unor solvenţi adecvaţi. Rezistenţa la străpungere a fost determinată prin măsurători de impedanţă. Pentru ilustrarea metodei propuse au fost efectuate cercetări comparative pe cîteva vopsele uzuale.

MESZAROS, L. JANASZIK, F. şi LENGYEL, B., Farbe. Lack, **88**, nr. 10, oct. 1982, p. 813—817.

E.B.

Stadiul şi dezvoltarea unor tehnologii alese pentru aplicarea straturilor de vopsea — Stadiul internaţional. Procedeele alese sînt acelea, la care în ultimii ani au avut loc perfecţionări, respectiv la care acestea sînt de aşteptat pe viitor. În ansamblu, universalitatea procedeelor de vopsire a diminuat. Pe prim plan se află automatizarea procesului, micşorarea consumului de vopsea şi perfecţionarea protecţiei anticorozive prin măsuri tehnologice. În

articol sînt tratate două categorii de procedee: 1. de pulverizare şi 2. de imersiune. La prima categorie se discută pulverizarea hidraulică, hidraulică-pneumatică, electrostatică, de mai multe componenţe, la cald şi roboţii de pulverizare. Din clasa procedeelor de imersiune se tratează electroimersarea catodică şi autoforeza. La fiecare din acestea se arată, în general, principiul procedeului, avantajele şi dezavantajele faţă de metodele comparabile, utilizările lui şi eventual unele caracteristici ale aparaturii folosite.

STIEGLITZ, U., Korrosion, **13**, nr. 5, 1982, p. 236—255.

A.W.

COROZIUNE

Cercetări în vederea elaborării de fluxuri pentru zincare. Din considerente de protecţie a mediului ambiant şi avînd în vedere utilizarea plănuită a topiturilor mixte de Zn/Al. se cere elaborarea unor fluxuri noi, eficace, lipsite de NH_4Cl. Luîndu-se în consideraţie condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească un flux, au fost propuse fluxuri pe bază de $NaCl/KCl/ZnCl_2$. Proprietăţile influenţate de sărurile pure ale amestecului pot fi caracterizate pe baza cunoaşterii sistemelor binare şi ternare. Utilizînd amestecuri echimolare de NaCl/KCl se poate interveni în mod favorabil asupra unor caracteristici importante de curgere, cum sînt punctul de topire, densitatea, viscozitatea şi tensiunea superficială.

SCHULZE, G. BRÄUTIGAM, G. şi POHL, D., Korrosion, **13**, nr. 5, 1982, p. 223—228.

A.W

DIVERSE

Studiu comparativ între un spray de pulverizare şi un spray de microdozare în ceea ce priveşte dozele puse în libertate şi distribuţia frecvenţei picăturilor formate. Studiul a avut drept scop efectuarea unei comparaţii între un spray de pulverizare convenţional şi un spray de microdozare, în ceea ce priveşte reproductibilitatea dozelor, pe de o parte, şi repartiţia mărimii particulelor, pe de altă parte. S-a stabilit că dozele sînt mai exacte şi mai regulate în cazul spray-ului de microdozare decît în cazul spray-ului de pulverizare. Pentru stabilirea mărimii picăturilor formate s-a pulverizat o soluţie colorată cu 0,2% cristalviolet pe o membrană de nitroceluloză, jetul de soluţie fiind vertical faţă de poziţia orizontală a membranei. La spray-ul de microdozare, valoarea cea mai frecventă se găseşte la o mărime de particule de 66 μm, iar la spray-ul de pulverizare la 122 μm. La spray-ul de microdozare, 99% din picăturile cedate se găsesc în ordinul de mărime între 9 şi 122 μm, iar la spray-ul de pulverizare între 9 şi 587 μm.

FELS, P. şi GAY, M., Pharm. Ind., **44**, nr. 10a (1982), p. 958—961.

E.B.

Conservarea emulsiilor de apă în ulei (W/O). Puritatea şi stabilitatea microbiologică de durată sînt o condiţie preliminară pentru folosirea fără riscuri a produselor cosmetice. Dacă contaminarea primară, adică introducerea de germeni prin apă, materii prime, igiena insuficientă a personalului, unelte şi materiale de ambalaj infectate şi alţi factori mai pot fi controlaţi în timpul procesului de producţie, de către producător, un asemenea control nu mai este posibil la o contaminare secundară. Infestarea unui produs cosmetic cu microorganisme nu poate fi exclusă în timpul folosirii. Din aer sau prin contact cu degetul băgat în cutia cu cremă ajung în produs nenumărate microvieţuitoare. Dacă această contaminare nu este stăpînită, consecinţa va fi deteriorarea produsului şi deci, păgubirea celui care îl utilizează. Testele de solicitare prin conservare servesc în privinţa proprietăţilor antimicrobiene dinamice ca singura metodă complexă pentru evaluarea acţiunii sistemelor de conservare. În prezentul articol sînt redate experimente dovedind în mod evident că la conservarea emulsiilor de apă în ulei trebuie să i se acorde aceeaşi atenţie, ca şi la conservarea emulsiilor de ulei în apă (O/W). Faptul acesta nu a fost luat în consideraţie pînă în prezent, într-o măsură suficientă.

STANZL, K. şi HAJEK, M., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **108**, (55), nr. 15, 23 sept. 1982, p. 477—481.

A.W.

Despre acţiunea biologică a SiO_2, Al_2O_3 şi TiO_2. După o scurtă clasificare a variantelor naturale şi sintetice ale dioxidului de silciu, se discută efectele biologice ale acestora sub următoarele aspecte: toleranţe la acţiunea locală asupra pielei, sensibilizarea, toxicitatea la administrarea parenterală, acţiunea asupra plămînilor, aici insistîndu-se asupra deosebirilor dintre acţiunea cuarţului, a altor produse naturale şi a acidului silicic amorf, extrem de fin dispersat, şi se dau rezultate privind reacţiile organismului uman expus prafului de SiO_2 de diverse forme; este atinsă şi problema umpluturilor de silicaţi şi a efectelor lor biologice. Celelalte două substanţe din titlu sînt tratate mai pe scurt şi anume, atît la alumină cît şi la TiO_2 se menţionează acţiunea biologică manifestată la contactul direct cu pielea şi cu mucoasele, toxicitatea la administrarea perenterală şi orală, şi efectul asupra plămînilor.

FERCH, H., şi HABERSANG, S., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **108**, (78) nr. 15, 23 sept. 1982, p. 487—496.

A.W.

Consideraţii asupra mecanismului reacţiilor de reproducere biochimică a acţiunii medicamentelor. Lucrarea discută un mecanism al reacţiilor de reproducere biochimică bazat pe un tip nou de proces de rezonanţă electrometric-inductivă, postulat să opereze simultan într-un sistem de interacţiune biochimică, bimolecular sau multimolecular. Se propune o expresie cantitativă, sub forma unei progresii geometrice, pentru mărimea vitezei de reproducere a speciilor biologice. De asemenea se discută diferiţi factori care pot influenţa cinetica reacţiilor de reproducere. Pe baza mecanismului propus, se poate explica acţiunea substanţelor chimioterapice, care sînt raportate structural la metaboliţii esenţiali, aceasta venind în ajutorul cercetării de noi medicamente pentru diverse maladii.

MATHUR, P. B., J. Indian Chem. Soc., **59**, apr., 1982, p. 603—607.

T.S.

Noi produse pentru stingerea incendiilor utilizate în industria chimică. Se descriu o serie de noi substanţe, eficiente pentru stingerea incendiilor în industria chimică, fabricate pe baza unor inhibitori de ardere de tipul bromfluorhidrocarburilor (inhibitori omogeni), precum şi pe bază de produse pulverulente, în special de săruri minerale ale elementelor alcalino-pămîntoase. Se propune o clasificare a produselor solide folosite pentru stingerea incendiilor, indicîndu-se domeniile de utilizare specifice.

BARATOV, A. N. şi MÎŞAK, I. A., Him. Prom., nr. 10, oct. 1982, p. 607—611.

G.G.

Indicatori tehnico-economici '80

37. *ETILENA*

a. Procedeul Linde

Acest procedeu permite obţinerea unei etilene de 99,95% mol şi a polipropilenei de 99,9% mol din hidrocarburi lichide, ca fracţiuni uşoare sau grele de benzine, lampant, sau motorină, provenită din distilarea atmosferică sau din prelucrarea unor fracţiuni rezultate din distilarea în vid.

În acest procedeu fracţiunea de hidrocarburi lichide folosită ca materie primă este vaporizată, preîncălzită, amestecată cu abur şi supusă cracării într-un cuptor tubular, de tip Linde Selas, care este adaptat fracţiunii folosite, asigurînd o mare selectivitate.

În general, se foloseşte, în funcţie de fracţiunea destinată cracării, unul dintre cele trei tipuri de cuptoare proiectate în acest scop. Gazele fierbinţi rezultate din cuptorul de piroliză sînt răcite prin contact direct cu o fracţiune de ulei, căldura preluată fiind valorificată sub formă de abur de înaltă presiune. După această primă răcire gazele sînt introduse într-o instalaţie de prefracţionare, în care sînt răcite în continuare. În prima coloană de prefracţionare se separă o fracţiune grea, al cărei conţinut caloric este valorificat, de asemenea, sub formă de abur. Gazele necondensate sînt trecute printr-un turn de răcire cu apă, care permite condensarea unei benzine grele. După aceasta, gazele sînt comprimate la presiunea de 33 at, cu ajutorul unui compresor centrifugal cu mai multe trepte.

După comprimare, gazele sînt uscate prin absorbţie, răcite cu ajutorul unui circuit de propilenă lichidă şi introduse într-o instalaţie de separare a etanului. Gazele rămase, conţinînd şi acetilenă, sînt hidrogenate selectiv, pentru trecerea acesteia în etilenă, şi apoi răcite cu ajutorul unui circuit de etilenă lichidă. Printr-o răcire suplimentară, toate hidrocarburile se condensează, gazele rămase conţinînd în principal hidrogen.

Fracţiunea lichidă condensată este trimisă mai întîi într-o coloană de demetanizare, pentru separarea metanului, şi apoi într-o altă coloană, în care are loc separarea etilenei de înaltă puritate de o fracţiune ce conţine etan, propan, propilenă şi butadienă.

Etanul este reciclat în cuptorul de piroliză, în timp ce olefinele superioare (propilena, butadiena) sînt separate.

Randamentul în etilenă al instalaţiilor de piroliză ce folosesc procedeul descris variază, în funcţie de compoziţia materiei prime, după cum urmează:

	Benzina uşoară	Benzina grea	Motorină din distilarea atmosferică	Motorină provenită din distilare în vid
Randament în etilenă, %	40,4	33,1	27,6	30,3

Procedeul descris este utilizat în peste 100 de instalaţii industriale amplasate în 16 ţări şi avînd o capacitate totală de producţie de 7 mil. t/an etilenă.

b. Procedeul Kellogg

Acest procedeu permite obţinerea etilenei, a celorlalte olefine inferioare şi a hidrocarburilor aromatice, ca subproduse, prin piroliza cu vapori de apă a unei game largi de hidrocarburi, de la etan la motorină.

Cuptorul de piroliză utilizat asigură cracarea materiilor prime folosite într-un timp foarte scurt (sub 0,1 s), în aceste condiţii procesul fiind mai selectiv pentru obţinerea de olefine inferioare. Gazele rezultate din cuptorul de piroliză sînt răcite, cu recuperarea căldurii sub formă de abur într-o primă treaptă de răcire, şi apoi răcite în continuare, pentru separarea fracţiunilor grele, care sînt utilizate drept combustibil. În continuare, gazele de piroliză sînt comprimate cu ajutorul unui compresor centrifugal cu mai multe trepte şi echipat cu dispozitive de răcire între trepte, pentru eliminarea fracţiunilor condensate. Gazele necondensate trec printr-o coloană de eliminare a fracţiunilor acide şi apoi sînt supuse uscării prin absorbţie. Vaporii sînt trecuţi apoi printr-o coloană de demetanizare, din care se separă metanul şi hidrogenul de olefine. Fracţiunea lichidă ce se evacuează pe la baza coloanei de demetanizare este introdusă într-o coloană de deetanizare, în care are loc separarea etanului de olefine. Acestea din urmă sînt hidrogenate catalitic selectiv, pentru ca acetilena existentă să treacă în etilenă, iar etilena provenită din piroliză, împreună cu cea provenită din acetilenă, sînt separate de fracţiunile mai grele. Etanul separat din coloana de deetanizare este reintrodus în cuptorul de piroliză. După separarea etilenei, fracţiunea rămasă este trecută într-o coloană de depropanizare, în care are loc separarea produselor C_3 de C_4 şi superioare. Fracţiunea C_3 este trimisă la un converter, pentru eliminarea metilacetilenei şi a propadienei, după care conţinutul în propilenă ajunge la 92–94% mol. Pentru obţinerea unei propilene de 99% mol, ea este purificată în continuare.

Fracţiunea lichidă, care se evacuează pe la baza coloanei de depropanizare, este trimisă într-o coloană de debutanizare, în care are loc separarea fracţiunii butilene-butadienă de hidrocarburile aromatice. Sistemul de răcire utilizat se realizează cu ajutorul unui circuit de etilenă-propilenă şi prin expandarea gazelor.

Randamentul în etilenă al procedeului descris variază, în funcţie de compoziţia fracţiunii petroliere supuse pirolizei, de la 35%, în cazul benzinei de pirolize, la 30%, în cazul motorinei.

Procedeul Kellogg este aplicat industrial în peste 40 de instalaţii cu o capacitate totală de producţie de 8 mil. t etilenă/an.

c. Procedeul USC

Acest procedeu, denumit de conversie ultraselectivă, pus la punct de compania de engineering Stone and Webster, permite obţinerea etilenei, a propilenei, a fracţiunii C_4 şi a hidrocarburilor aromatice prin piroliza hidrocarburilor lichide sau gazoase.

Sistemul de separare şi purificare a olefinelor obţinute permite producerea unei etilene de 99,95% şi a unei propilene de 99,9%, ca produse principale.

Benzina de piroliză, sau motorina folosită ca materie primă, este preîncălzită şi introdusă în cuptorul de conversie ultraselectivă tubular, vertical, în amestec cu vaporii de apă. Alegerea condiţiilor optime de cracare (temperatură, durată), precum şi răcirea foarte rapidă a gazelor rezultate din cuptor permit obţinerea cu randamente mai bune a olefinelor inferioare, paralel cu formarea, în cantităţi tot mai reduse, de produse nedorite şi, în special, de metan.

Recuperarea căldurii se realizează în mod eficient prin valorificarea acesteia sub formă de abur de înaltă şi medie presiune. După o primă răcire rapidă a gazelor rezultate din cuptorul de piroliză, acestea sînt trecute printr-o primă coloană de fracţionare pentru separarea fracţiunilor grele, care sînt folosite drept combustibil. Gazele rămase sînt comprimate cu ajutorul unui compresor centrifugal cu mai multe trepte. Gazele acide sînt evacuate pe parcursul comprimării în paralel cu hidrocarburile condensate, care sînt supuse fracţionării.

Fracţiunea de gaze comprimate rezultate din compresor este uscată după ultima treaptă de comprimare şi răcită cu ajutorul unor circuite de propilenă şi etilenă.

Fracţiunea hidrogen-metan este separată în hidrogen (95% mol) şi metan, iar fracţiunea lichidă este trimisă la o coloană de demetanizare. Fracţiunea lichidă ce se evacuează pe la baza coloanei de demetanizare este introdusă într-o coloană de deetanizare, de unde, pe la partea superioară, se separă fracţiunea C_2, iar pe la partea inferioară, fracţiunea C_3 şi hidrocarburile superioare.

Fracţiunea C_2 este hidrogenată pentru trecerea acetilenei în etilenă şi apoi supusă unei fracţionări, care permite separarea unei etilene de 99,95% de etan, care se reintroduce în cuptorul de piroliză.

Fracţiunea C_3 care se evacuează pe la baza coloanei de deetanizare este introdusă într-o coloană de depropanizare, care permite separarea propilenei de 99,9% de propan.

În tabelul 1 se indică randamentele în principalele produse rezultate din piroliză, în funcţie de materia primă folosită.

Tabelul 1

Materia primă	Benzina uşoară	Benzina de piroliză	Rafinat de la reformare	Motorină uşoară	Motorina grea
Etilenă	41,0	34,8	34,9	29,3	27,3
Propilenă	14,1	13,3	14,0	14,1	14,8
Butadienă	5,0	4,8	5,1	5,6	5,2
Hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, xileni)	9,9	14,4	13,5	11,6	11,2

Procedeul descris este utilizat în 93 de instalaţii de piroliză, din care 26 folosesc noul cuptor de conversie ultraselectivă.

d. Procedeul ACR

Acest procedeu, denumit şi procedeul cu reactor de cracare avansată, a fost pus la punct de către compania nord-americană Union Carbide. Conform afirmaţiilor autorilor, el reprezintă cea mai importantă inovaţie în fabricarea olefinelor, întrucît asigură o mare selectivitate a procesului de piroliză la obţinerea etilenei, paralel cu o mare flexibilitate în alegerea materiei prime folosite (de la benzina de piroliză la ţiţei brut dezasfaltat).

Pentru realizarea acestui proces se utilizează un agent purtător de căldură la temperaturi înalte (2000°C). Acesta se obţine prin arderea combustibilului, în fază de vapori, rezultat ca subprodus al pirolizei, în amestec cu oxigenul şi cu vaporii de apă. Materia primă supusă pirolizei este injectată în purtătorul de căldură, într-un reactor de tip venturi. În aceste condiţii, reacţia de piroliză necesită o durată de timp foarte scurtă. Gazele rezultate din reactor sînt răcite foarte repede, cu ajutorul unui circuit de ulei, într-un schimbător de căldură cu film în cădere. În aceste condiţii, căldura este recuperată sub formă de abur de înaltă presiune. După această primă răcire, gazele sînt răcite în continuare într-o coloană de fracţionare, menită să separe fracţiunile de hidrocarburi cu punct de fierbere mai ridicat, rezultînd o benzină uşoară, iar gazele sînt comprimate cu ajutorul unui compresor. Gazele sînt purificate apoi de fracţiunile acide cu ajutorul dietilaminei şi, după purificare, sînt introduse într-o instalaţie de separare criogenică.

Un reactor ACR de tipul celui descris asigură o producţie de 70 000 t/an etilenă.

Randamentele în etilenă obţinute prin procedeul descris variază în funcţie de materia primă folosită în piroliză. În tabelul 1 se indică randamentele în cazul folosirii a două fracţiuni.

Autorii susţin că investiţia specifică şi consumurile de utilităţi în cazul acestui procedeu sînt similare cu cele necesare procedeelor convenţionale de piroliză, deosebirea dintre acestea din urmă şi procedeul ACR constînd în selectivitatea mare faţă de etilenă şi în flexibilitatea privind materiile prime folosite. Procedeul a fost experimentat în perioada 1979—1981 într-o instalaţie experimentală amplasată în Texas.

Tabelul 1

Fracţiunea	Benzină	Motorină de la distilarea în vid
Densitate API	59,1	23,6
Randamente, %:		
— etilenă	37,8	26,9
— propilenă	13,6	10,4
— butadienă brută	10,4	7,9
— benzină provenită din piroliză	20,7	16,9

e. Procedeul Lummus

Acest procedeu permite obţinerea unei etilene de 99,9% vol. apte pentru polimerizare folosind ca materii prime fracţiuni de hidrocarburi, începînd cu etanul şi terminînd cu motorina. Hidrocarburile supuse pirolizei sînt încălzite în prealabil şi apoi introduse, în amestec cu vaporii de apă, într-un cuptor tubular de tipul SRT (cu timp de şedere scurt). Gazele rezultate de la cuptorul de piroliză sînt răcite rapid, cu recuperarea căldurii sub formă de abur de înaltă presiune. După această primă răcire, gazele sînt trecute printr-o coloană de fracţionare, în care are loc separarea unei fracţiuni aromatice şi a unei fracţiuni grele. Apoi, gazele sînt răcite în continuare prin spălare cu apă. După această ultimă răcire, ele sînt comprimate cu ajutorul unui compresor centrifugal cu mai multe trepte. Pe parcursul comprimării se separă o fracţiune ce este trimisă la o coloană de depropanizare. Gazele comprimate sînt uscate şi trimise la o coloană de demetanizare. Fracţiunea lichidă ce se separă pe la baza coloanei de demetanizare este trimisă la o coloană de deetanizare. Acetilena ce se evacuează pe la partea superioară a coloanei de deetanizare este fie hidrogenată selectiv la etilenă, fie purificată prin extracţie cu solvenţi şi utilizată ca atare.

Amestecul de etan—etilenă rezultat este fracţionat în etan şi etilenă, iar fracţiunea ce rezultă la baza coloanei de deetanizare este trimisă la coloana de depropanizare, de unde, pe la partea superioară, se separă un amestec de propan-propilenă, care se separă într-o altă coloană, iar pe la partea inferioară un amestec de fracţiuni C_4 şi benzină uşoară.

Randamentele în etilenă obţinute prin acest procedeu variază în funcţie de materia primă folosită, aşa cum urmează din tabelul 2:

Tabelul 2

Randamente, %	Materia primă					
	etan	propan	*n*-butan	benzină	motorină	
					uşoară	grea
Etilenă	84,0	45,0	44,4	34,4	28,7	25,9
Propilenă	1,4	14,0	17,3	14,4	14,8	13,6
Butadienă	1,4	2,0	3,0	4,9	4,8	5,4
Hidrocarburi aromatice	0,4	3,5	3,4	14,0	10,6	13,3

Aceste randamente sînt obţinute în condiţiile de cracare determinate de realizarea unor cantităţi maxime de etilenă. Dacă condiţiile de conjunctură impun obţinerea unor cantităţi mai mari de olefine superioare, în dauna etilenei, parametrii de cracare pot fi modificaţi în mod corespunzător.

Procedeul descris este aplicat industrial în peste 100 de instalaţii de piroliză, cu o capacitate de producţie totală de 20 mil. t/an etilenă, ceea ce reprezintă, după afirmaţiile autorilor, circa 50% din capacitatea de producţie mondială de etilenă.

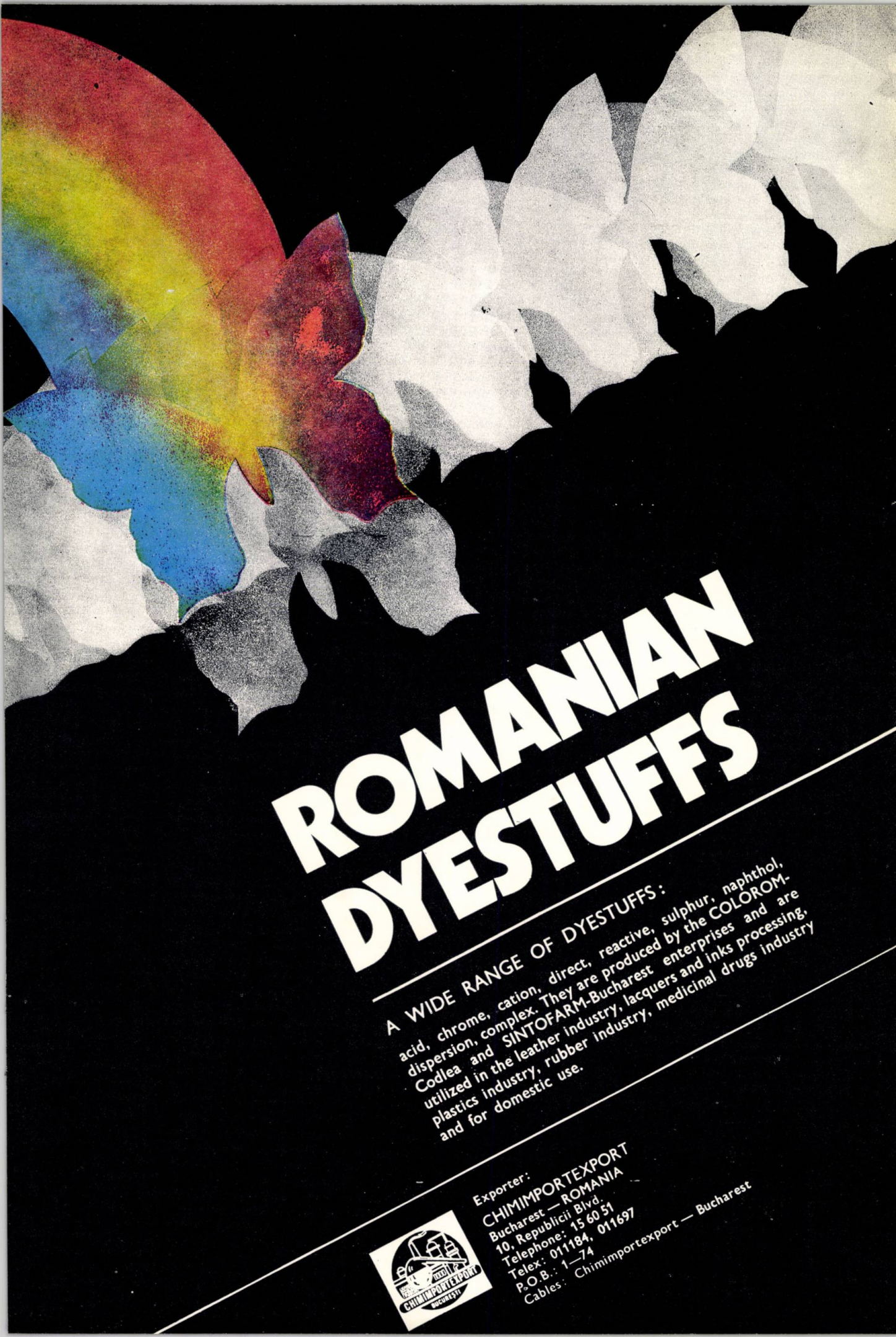
Continuare în nr. 3, 1983

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304


ROMANIAN
DYESTUFFS
A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:
acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol,
dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-
Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are
utilized in the leather industry, lacquers and inks processing,
plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry
and for domestic use.
Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest
CHIMIMPORTEXPORT
BUCHAREST

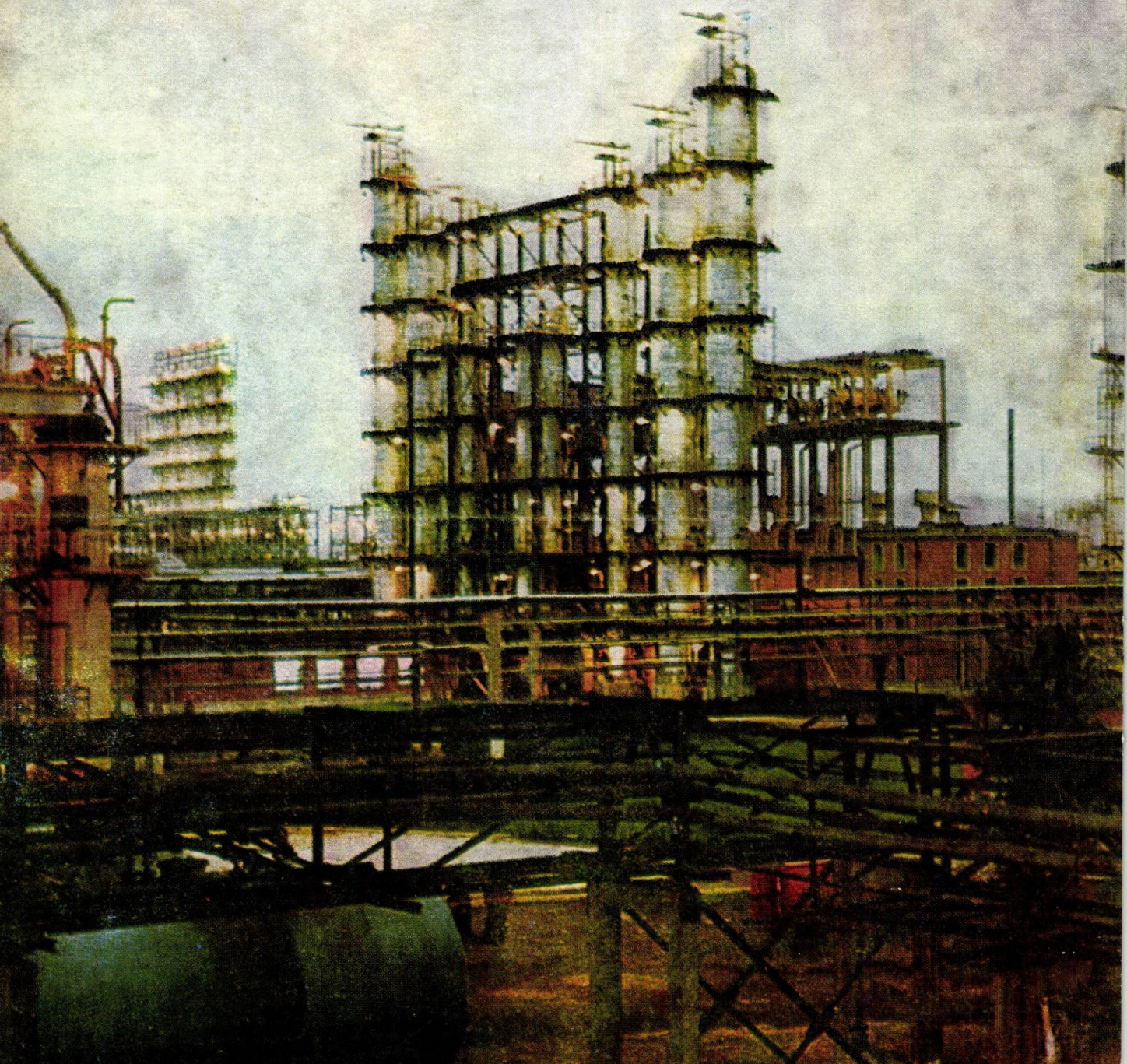
1983 MAY 2 6

a reliable business partner:

ROMANIAN CHEMISTRY

Ranks among the first countries in the world
of chemicals.
Exports chemicals to more than 110 countri
The Romanian chemical industry is world
appreciated. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT
DANUBIANA
PETROLEXPORT–IMPORT



= 1446 66

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

martie 1983
vol. 34 pag. 193—288
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (3) 193—288 (1983)

3

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de Invenție

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL $H_3^{®}$ — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 15 60 51 • Telex: 0
011697 • P.O.B.: 1—74 • Cables: CHIMIMPORTE
Bucharest — Romania

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

martie 1983
vol. 34 pag. 193—288
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (3) 193—288 (1983)

3

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; G. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

G. IVĂNUȘ, G. POP și G. DAMIAN
Influența naturii diluentului în cinetica pirolizei *n*-heptanului. II 197

G. SZÉKELY și E. MAURER
Studiul condiționării la rece a detergenților într-o instalație micropilot de fluidizare 205

I. D. POPESCU, T. D. IONESCU, G. SURPĂȚEANU și M. CONSTANTINESCU
Studiu teoretic și experimental privind reacția dintre clorura de fosfonitril trimeră și etilenimina 211

M. ZAHARESCU, A. WOHL, M. S. MIHAIU, E. LIVADARU, A. TRUȚĂ și V. LEAHU
Relații între constituenții mineralogici din produsele titanifere și extracția acidă a compușilor de fier din aceste produse. II. Relații între structura și calitatea „rutilului sintetic" obținut într-un cuptor micropilot 216

R. Z. TUDOSE și I. CORDUNEANU
Difuziunea vaporilor de apă în polietilentereftalat. Determinarea coeficienților de difuziune 221

A. BÂLDEA și G. NIAC
Cinetica de reducere a oxidului de azot cu lignit și semicocs de lignit 224

B. LEIBOVICI, M. LAZĂR, C. CARAMAN și M. PETROVANU
Cercetarea elementelor minerale din extractul de *Gleditschia triacanthos* 228

D. GIURGIU, I. POPESCU și V. HAMCIUC
Reactivitatea compușilor aluminiu-organici față de baze Lewis. III. Amide și fosfinamide de diarilaluminiu 232

C. ONISCU și S. UNGUREANU
Studiul cinetic și modelarea procesului de esterificare a acidului fenilacetic cu alcool etilic 236

E. NICULESCU-MIZIL
Informatica în industria chimică 240

A. PAVEL
Avarii ale camerelor de cocsare îndelung exploatate. II 245

I. SÂRGHIE și E. SÎRGHIE
Separarea și determinarea spectrofotometrică a paladiului prin extracție sinergică 250

I. COSTOV, E. MIHĂILĂ și L. M. BĂLOIU
Metodă rapidă de dozare în prezență a ionilor de potasiu și amoniu prin spectrofotometrie în infraroșu 253

S. BUDRUGEAC, E. PURICEL, T. CONSTANTINESCU și N. PALIBRODA
Determinarea gaz-cromatografică a compoziției gudronului brut de la cocserii 256

ACTUALITATEA ȘTIINȚIFICĂ

M. STRĂJESCU, R. BLĂJAN, S. JELERIU, M. VOLOȘNIC, F. MĂRGINEANU și M. VICOL
Fixarea reductivă, abiotică a azotului molecular. I 264

● Cronică 196, 231 ● Noutăți pe meridiane 269 ● Din țările socialiste 276 ● Documentare 278
● Recenzii ● 215, 220, 223, 235, 255, 263

COPERTA: Combinatul petrochimic-Borzești. Vedere generală

CONTENTS

G. IVĂNUŞ, G. POP, G. DAMIAN
Influence of the Diluent in the *n*-heptane Pyrolysis Kinetics. II 197

G. SZÉKELY, E. MAURER
Detergents Cold Conditioning in a Fluidization Micropilot Plant 205

I.D. POPESCU, T. D. IONESCU, G. SURPĂŢEANU, M. CONSTANTINESCU
Theoretical and Experimental Study of the Reaction Between the Trimer Phosphonitrile Chloride and Ethylenimine 211

M. ZAHARESCU, A WOHL, M. S. MIHAIU, E. LIVADARU, A. TRUŢĂ, V. LEAHU
Relations Between Mineral Constituents from Titaniferous Products and the Acid Extraction of Iron Compounds from These Products. II. Relation Between the Structure and Quality of the Synthetic Rutile Produced in a Micropilot Burning Kiln 216

R. Z. TUDOSE, I. CORDUNEANU
Diffusion of Water Vapours in Polyethyleneterephtalate. Determination of Diffusion Coefficients 221

A. BĂLDEA, G. NIAC
Kinetics of Nitrogen Oxide Reduction with Lignite and Lignite Semi-coke 224

B. LEIBOVICI, M. LAZĂR, I. CARAMAN, M. PETROVANU
Mineral Elements from Gleditschia Triacanthos Extract 228

D. GIURGIU, I. POPESCU, V. HAMCIUC
Reactivity of Aluminoorganic Compounds as Against Lewis Bases. III. Diarylaluminium Amides and Phosphinamides 232

C. ONISCU, S. UNGUREANU
Kinetic Study and Modelling of the Esterification Process of the Phenylacetic Acid with Ethanol 236

E. NICULESCU-MIZIL
Informatics in the Chemical Industry 240

A. PAVEL
Failures of Coking Ovens Operated for a Long Time. II 245

I. SĂRGHIE, E. SÎRGHIE
Separation and Spectrophotometric Determination of Palladium by Synergic Extraction 250

I. COSTOV, E. MIHĂILĂ, L. M. BĂLOIU
Rapid Method for the Determination of Potassium and Ammonia Ions by Infrared Spectrophotometry 253

S. BUDRUGEAC, E. PURICEL, T. CONSTANTINESCU, N. PALIBRODA
Determination of Crude Tars from Coking Plants by Gas Chromatography 256

SCIENCE PROGRESS REPORTS

M. STRĂJESCU, R. BLĂJAN, S. JELERIU, M. VOLOŞNIC, F. MĂRGINEANU, M. VICOL
Reductive Abiotique Fixing of Molecular Nitrogen. I 264

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202: România
COVER: Petrochemical Plant Borzeşti. General View

СОДЕРЖАНИЕ

Г. ИВЭНУШ, Г. ПОП, Г. ДАМЬЯН
Влияние природы разбавителя на кинетику пиролиза *n*-гептана. II 197

Г. СЕКЕЙ, Е. МАУРЭР
Изучение кондиционирования детергентов нахолоду в микропилотной установке флюидизации 205

И. Д. ПОПЕСКУ, Т. Д. ИОНЕСКУ, Г. СУРПЭЦЯНУ, М. КОНСТАНТИНЕСКУ
Теоретическое и экспериментальное изучение реакции между тримером фосонитрилхлорида и этиленимином 211

М. ЗАХАРЕСКУ, А. ВОЛЬ, М. С. МИХАЮ, Е. ЛИВАДАРУ, А. ТРУЦЭ, В. ЛЯХУ
Отношения между минералогическими составляющими титансодержащих продуктов и кислотным экстрактом производных железа из этих продуктов. II. Отношение между структурой и качеством синтетического рутила, полученного в микропилотной печи 216

Р. З. ТУДОСЕ, И. КОРДУНЯНУ
Диффузия водяного пара в полиэтилентерефталате. Определение коэффициентов диффузии 221

А. БЫЛЬДЯ, Г. НЬЯК
Кинетика восстановления окиси азота лигнитом и лигнитовым полукоксом 224

Б. ЛЕЙБОВИЧ, М. ЛАЗЭР, И. КАРАМАН, М. ПЕТРОВАНУ
Исследование минеральных элементов в экстракте *Gleditschia triacanthos* 228

Д. ДЖУРДЖУ, И. ПОПЕСКУ, В. ХАМЧУК
Реактивность алюминоорганических соединений к льюисовским основаниям. III. Амиды и фосфинамиды диарилалюминия 232

К. ОНИСКУ, С. УНГУРЯНУ
Кинетическое изучение и моделирование процесса этерификации фенилуксусной кислоты с этиловым спиртом 236

Е. НИКУЛЕСКУ-МИЗИЛ
Информатика в химической промышленности 240

А. ПАВЕЛ
Аварии камер коксования продолжительной эксплуатации. II 245

И. СЫРГИЕ, Е. СЫРГИЕ
Разделение и спектрофотометрическое определение палладия синергической экстракцией 250

И. КОСТОВ, Е. МИХЭИЛЭ, Л. М. БЭЛОЮ
Ускоренный метод дозировки ионов калия и аммония в присутствии друг друга при помощи ИК спектрофотометрии 253

С. БУДРУЖАК, Е. ПУРИЧЕЛ, Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, Н. ПАЛИБРОДА
Газ-хроматографическое определение состава сырого гудрона коксования 256

НАУЧНАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

М. СТРЭОЖЕСКУ, Р. БЛЭЖАН, С. ЖЕЛЕРЮ, М. ВОЛОСНИК, Ф. МЭРДЖИНЯНУ, М. ВИКОЛ
Восстановительное, абиотическое фиксирование молекулярного азота. I 264

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, CP. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Нехфтеимический комбинат Борзешть. Общий вид.

INHALT

G. IVĂNUŞ, G. POP, G. DAMIAN
Einfluss der Verdünnungsmittelart auf die Kinetik der Pyrolyse des *n*-Heptans. II 197

G. SZÉKELY, E. MAURER
Untersuchung der Kaltformulierung der Waschmittel in einer Fliessbettmikropilotanlage 205

I.D. POPESCU, T. D. IONESCU, G. SURPĂŢEANU, M. CONSTANTINESCU
Theoretische und experimentelle Untersuchung der Reaktion zwischen dem trimären Phosphonitrilchlorid und Äthylenimin 216

M. ZAHARESCU, A. WOHL, M. S. MIHAIU, E. LIVADARU, A. TRUŢĂ, V. LEAHU
Beziehungen zwischen den mineralogischen Konstituenten aus den titanhaltigen Produkten und die sauere Extraktion der Eisenverbindungen aus diesen Produkten. II. Beziehungen zwischen der Struktur und der Qualität des in einem Mikropilotofen hergestellten künstlichen Rutils 216

R. Z. TUDOSE, I. CORDUNEANU
Wasserdampfdiffusion im Polyäthylenterephtalat. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten 221

A. BĂLDEA, G. NIAC
Reduktionskinetik des Stickstoffmonoxyds mit Braunkohle und Schwellkoks 224

B. LEIBOVICI, M. LAZĂR, I. CARAMAN, M. PETROVANU
Untersuchung der Mineralstoffe aus dem Gleditschia triacanthos-Extrakt 228

D. GIURGIU, I. POPESCU, V. HAMCIUC
Reaktivität der organischen Aluminiumverbindungen in der Anwesenheit von Lewis Laugen III. Diarylaluminiumamide und -phosphinamide 232

C. ONISCU, S. UNGUREANU
Kinetische Untersuchung und Modellierung des Estherifizierungsprozesses der Phenilessigsäure mit Äthylalkohol 236

E. NICULESCU-MIZIL
Informatik in der chemischen Industrie 240

A. PAVEL
Schädigungen bei in langem Betrieb befindlichen Verkokungsöfen. II 245

I. SÂRGHIE, E. SÎRGHIE
Trennung und spektrophotometrische Bestimmung des Palladiums durch sinergische Extraktion 250

I. COSTOV, E. MIHĂILĂ, L. M. BĂLOIU
Schnelles Dosierverfahren durch Infrarotspektrophotometrie in der Anwesenheit der Kalium- und Ammoniumionen 253

S. BUDRUGEAC, E. PURICEL, T. CONSTANTINESCU, N. PALIBRODA
Gaschromatographische Bestimmung der Zusammensetzung des aus den Kokereien stammenden Rohteers 256

WISSENSCHAFTLICHE AKTUALITÄT

M. STRĂJESCU, R. BLĂJAN, S. JELERIU, M. VOLOŞNIC, F. MĂRGINEANU, M. VICOL
Reduktive, abiotische Fixierung des molekularen Stickstoffs. I 264

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
TITELBILD: Das Petrochemische Kombinat Borzeşti. Allgemeine Ansicht

SOMMAIRE

G. IVĂNUŞ, G. POP, G. DAMIAN
Influence de la nature du diluant dans la cinétique de la pyrolyse du *n*-heptane. II 197

G. SZÉKELY, E. MAURER
Etude du conditionnement à froid des détergents dans une installation micropilot de fluidisation 205

I.D. POPESCU, T. D. IONESCU, G. SURPĂŢEANU, M. CONSTANTINESCU
Etude théorique et expérimentale concernant la reaction entre chlorure trimere de phosphonitrile et éthylenimine 211

M. ZAHARESCU, A. WOHL, M. S. MIHAIU, E. LIVADARU, A. TRUŢĂ, V. LEAHU
Relations entre les constituants minéralogiques des produits titanifères et l'extraction acide des composés de fer de ces produits. II. Relations entre la structure et la qualité du rutile synthétique obtenu dans un four micropilot 216

R. Z. TUDOSE, I. CORDUNEANU
Diffusion des vapeurs d'eau en polyéthylènetéréphtalate. Détermination des coefficients de diffusion 221

A. BĂLDEA, G. NIAC
Cinétique de réduction de l'oxyde d'azote à lignite et semicoke de lignite 224

B. LEIBOVICI, M. LAZĂR, I. CARAMAN, M. PETROVANU
Etude des élements minéraux de l'extract de *Gleditschia triacanthos* 228

D. GIURGIU, I. POPESCU, V. HAMCIUC
Réactivité des composés alumino-organiques par rapport aux bases Lewis. III. Amides et phosphinamides de diarylaluminium 232

C. ONISCU, S. UNGUREANU
Etude cinétique et modelage du processus d'esthérification de l'acide phénylacétique à alcool éthylique 236

E. NICULESCU-MIZIL
Informatique dans l'industrie chimique 240

A. PAVEL
Avaries des chambres de cokéfaction longtemps exploitées. II 245

I. SÂRGHIE, E. SÎRGHIE
Séparation et détermination spectrophotométrique du palladium par extractiom synergétique 250

I. COSTOV, E. MIHĂILĂ, L. M. BĂLOIU
Méthode rapide de dosage en présence des ions de potassium et d'ammonium par spectrophotométrie en infrarouge 253

S. BUDRUGEAC, E. PURICEL, T. CONSTANTINESCU, N. PALIBRODA
Détermination gaz-chromatographique de la composition du goudron brut des cokeries 256

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

M. STRĂJESCU, R. BLĂJAN, S. JELERIU, M. VOLOŞNIC, F. MĂRGINEANU, M. VICOL
Fixation réductive, abiotique de l'azote moléculaire. I 264

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.
LA COUVERTURE: Le combinat pétrochimique Borzeşti. Aspect général

Săvineşti la a XXV-a aniversare

În urmă cu 25 de ani, fără a trece însă prea multă vreme de cînd CAROTHERS, în laboratoarele din S.U.A. ale Societăţii Du Pont de Nemours, obţinuse primul produs macromolecular sintetic filabil, şi în ţara noastră se lua decizia de a se trece la producerea fibrelor sintetice. Astfel, unei minuscule localităţi din apropierea oraşului Piatra Neamţ i se hotăra un nou destin; la Săvineşti se amplasa prima uzină de fibre sintetice din România.

Hotărîrea făcea parte din strategia de lungă durată a Partidului Comunist de industrializare a ţării, în cadrul căreia această nouă industrie trebuia să valorifice o parte din bogăţiile ţării, să contribuie nemijlocit la lărgirea şi completarea bazei materiale a celorlalte ramuri ale economiei, să se creeze astfel posibilitatea sporirii avuţiei naţionale şi schimbării caracterului comerţului exterior. Puţine ţări din lume deţineau la acea dată tehnologii pentru obţinerea fibrelor sintetice, iar marile societăţi chimice nu permiteau accesul la acestea.

După lungi şi anevoioase tratative firma „*ZIMMER*" din R.F.G. a devenit furnizorul de tehnologie şi echipament. Aşa a fost realizată şi pusă în funcţiune, în 1959, prima capacitate de 2000 t/an fire şi fibre din policaprolactamă (Relon). A urmat apoi construirea primelor capacităţi pentru fibre poliacrilonitrilice (Melana) de 300 şi, respectiv, 5000 t/an. Greutăţile inerente începuturilor au fost soluţionate treptat, experienţa industrială s-a acumulat concomitent cu creşterea profesionalităţii oamenilor, cu capacitatea lor de a soluţiona diversitatea problemelor specifice acestui tip de tehnologii.

Au urmat alte patru etape de dezvoltare a uzinei din Săvineşti, concretizate în noi instalaţii de fibre acrilice, de fire Relon, de caprolactamă, care astăzi, după 25 de ani, însumează la producţia de bază peste 70 mii t, fire şi fibre sintetice şi polimeri tehnici, 40 mii t caprolactamă şi 10 mii t, acid adipic şi alţi intermediari chimici, pentru producţia proprie şi a altor sectoare din chimie.

De la început, tehnologia preluată pentru fibre acrilice nu asigura realizarea unei fibre cu caracteristici calitative, care să o facă aptă pentru prelucrare. Au fost necesare multe studii de laborator şi experimentări industriale în urma cărora s-a elaborat o tehnologie originală, brevetată în ţară şi în străinătate, care a asigurat realizarea capacităţii de 5000 t/an şi a stat apoi la baza dezvoltării ulterioare de fibre acrilice pînă la nivelul actual de 50 000 t/an.

Pe parcursul evoluţiei Combinatului, unele tehnologii au fost supuse uzurii morale. Astfel, a trebuit să se renunţe la obţinerea carbonatului de etilenă, solventul de la fibră Melana, obţinut din fosgen şi etilenglicol, şi să se adopte sinteza din bioxid de carbon şi oxid de etilenă, aceasta aducînd o reducere a costurilor de fabricaţie pentru solvent de circa patru ori. Instalaţia de fosgen s-a păstrat şi a fost utilizată mai tîrziu la fosgenarea 4,4'-diaminodibenzilului, în vederea obţinerii de izocianat pentru fabricarea pielei sintetice. La fabricarea acrilonitrilului, procedeul mai eficient dezvoltat în sectorul petrochimic a impus dezafectarea instalaţiei de sinteză din acetilenă şi acid cianhidric, iar fabricaţia a fost reprofilată prin utilizarea acetilenei la fabricarea tetracloretanului şi a acidului cianhidric pentru clorura de cianuril.

Pe baza cercetărilor din ţară, plecînd de la ciclohexanolul obţinut în procedeul de fabricare a caprolactamei din fenol, s-a dezvoltat producţia de acid adipic. Preocuparea permanentă a tuturor celor care într-un fel sau altul au fost şi sînt încă implicaţi în producţia de fibre sintetice a constituit-o ridicarea nivelului tehnologiilor de lucru, pentru a asigura continuu competitivitatea produselor pe piaţa mondială.

A fost diversificată producţia făcîndu-se un efort continuu pentru realizarea de noi sortimente, cu caracteristici îmbunătăţite, destinate extinderii domeniilor de utilizare. Acest efort este cuprins între două cifre, care reprezintă numărul de sortimente la plecare şi cel actual, 25, respectiv 650. Firele tehnice şi reţelele cord din poliamidă 6 s-au realizat pentru prima dată în ţară la Săvineşti, oferind astfel industriei de anvelope şi articole din cauciuc o nouă şi valoroasă materie primă. S-a realizat, de asemenea, pe baza unei concepţii proprii şi o instalaţie de fir poliamidic texturat pentru mochete şi covoare.

S-a trecut, atît în domeniul poliamidelor textile cît şi al fibrelor acrilice, la aplicarea unor procedee de vopsire specifice, care să asigure atît diversificarea sortimentelor, cît şi creşterea eficienţei şi a calităţii.

Saltul făcut în domeniul diversificării producţiei, al reînnoirii şi îmbunătăţirii tehnologiilor constituie expresia capacităţii creatoare a colectivului tehnic al uzinei, iar cele aproape 100 de brevete de invenţie titularizate pe numele întreprinderii atestă progresul tehnic şi ştiinţific făcut în acest domeniu.

Avînd ca bază Combinatul de fibre sintetice—Săvineşti, din 1969 funcţionează aici şi Centrala industrială de fire şi fibre chimice, care coordonează astăzi 13 întreprinderi de producţie amplasate pe întreg teritoriul ţării, una dintre întreprinderi fiind Societatea mixtă de producţie româno-italiană „RIFIL", amplasată lîngă Combinatul de fibre sintetice—Săvineşti, care constituie un exemplu concret al posibilităţilor de conlucrare în acest domeniu şi de armonizare a unor interese comune.

Încă de la început, odată cu formarea tehnică a colectivului de tehnologi din cadrul instalaţiilor puse în funcţiune, a luat fiinţă şi nucleul de cercetare tehnologică proprie, care astăzi — dezvoltat la dimensiuni armonizate cu proporţiile Săvineştiului şi cu cercetarea chimică românească, constituie Centrul de cercetări pentru fibre chimice. Centrul de cercetări pentru fibre chimice — Săvineşti este o unitate de cercetare petrochimică, dezvoltată în legătură cu structura tehnologică a Centralei Industriale pentru fibre chimice — Săvineşti. Ca urmare, el are o arie largă de preocupări, cu un profil profesional complex, reunind, într-o singură unitate administrativă, activităţi de cercetare privind transformarea unor materii prime petrochimice tradiţionale şi nepetrochimice, în intermediari simpli sau polimeri destinaţi fabricării fibrelor chimice, filmelor, foliilor, a unor produşi organici cu utilizări speciale.

Domeniile investigate sînt definite de procesele specifice fluxurilor de fabricaţie pentru astfel de produşi. Ele includ studierea unor operaţii şi echipamente pentru sinteza organică, cataliză, tehnica obţinerii polimerilor, a purificării produşilor termolabili, a filării compuşilor macromoleculari din soluţii şi topitură, a prelucrării fizico-chimice a produşilor filaţi.

Centrul de cercetări are laboratoare dotate cu aparatură modernă de analiză instrumentală, este înzestrat cu ateliere proprii, în care se realizează prototipuri de echipamente de concepţie nouă, are o puternică bază de piloţi semiindustriali productivi şi Tehnicum-uri pentru operaţii textile. Bogata activitate de cercetare este materializată şi prin cele 138 de invenţii şi inovaţii cu aplicabilitate directă în practică şi prin participarea activă la aproape toate manifestările ştiinţifice de profil din ţară.

Cei 25 de ani ai Săvineştiului au fost marcaţi în permanenţă de o dublă activitate, de producţie şi de dezvoltare. Pe măsură ce una din etape se apropia de punerea în funcţiune, o nouă treaptă de dezvoltare era pregătită în laboratoarele de cercetare sau pe planşeta proiectanţilor. Aşa s-a ajuns ca astăzi Combinatul de la Săvineşti să aibă peste 6,5 mrd. lei fonduri fixe. Uriaşul efort de investiţii făcut pentru dezvoltarea acestei ramuri a obligat colectivul Combinatului să fie în permanenţă la înălţimea sarcinilor trasate, iar acordarea în anul 1976 a „Ordinului Muncii" clasa I pentru rezultatele obţinute a constituit un prilej de satisfacţie şi bucurie. La indicaţiile personale ale Preşedintelui ţării, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, cu ocazia uneia din vizitele sale la Săvineşti, au fost puse bazele unui sector nou, realizarea de utilaje şi piese de schimb pentru industria de fibre chimice. Acest sector de producţie, dezvoltat la dimensiunile unei adevărate uzine constructoare de maşini, a asigurat o bună parte din utilajele şi echipamentele necesare realizării noilor platforme de fire şi fibre sintetice de la Roman, Cîmpulung, Corabia, Vaslui.

Astăzi, ca şi acum 25 de ani, gîndurile chimiştilor de la Săvineşti se îndreaptă spre viitor. Criza materiilor prime, tendinţele fluctuante de cereri de producţie pe pieţele externe îi obligă la o angajare totală, alături de întregul nostru popor, pentru reducerea consumurilor de materii prime şi energie şi, concomitent, pentru îmbunătăţirea valorii de întrebuinţare a produselor.

D. ŞOTCĂ

GHEORGHE IVĂNUŞ
GRIGORE POP
GHEORGHE DAMIAN

Influenţa naturii diluentului în cinetica pirolizei *n*-heptanului. II*

C.Z.66.092:547.217.1

Piroliza n-heptanului s-a efectuat la conversii ridicate, utilizînd ca diluenţi vaporii de apă, hidrogenul şi azotul, în condiţii similare în ceea ce privesc presiunea parţială a hidrocarburi, temperarura şi timpul de staţionare. Au fost utilizate mai multe expresii matematice ale constantei de viteză de reacţie, cu ajutorul cărora au fost estimate valorile relative ale vitezelor de reacţie, pentru formarea principalelor produse.

n-Heptane pyrolysis was carried out at high conversions using water vapours, hydrogen and nitrogen as diluting agentt in similar conditions as far as partial pressure of hydrocarbon, temperature and residence time are concerned. Several mathemical expressions of the velocity constant were used dy means of which the relative values of the reaction veldcities for the formation of the main products were estimated.

Пиролиз н-гептна осущетствлялся до высокой конверсии с примененуем в качесмве разбавителя вобяного пара, водорода п азота, в обних и тех же условиях во тношении парциальног бавления углеводорода, температуры и времени пребывания. С помощью нескольких математических выражений для константы скорости реакции были рассчитаны относительные значения скоростей реакций образования главных продуктов.

Discutarea posibilităţilor de interpretare a datelor cinetice privind piroliza n-heptanului

Piroliza *n*-heptanului în prezenţa diluenţilor are loc în sisteme complicate de reacţii succesive şi paralele, asupra cărora influenţa presiunii parţiale a reactantului iniţial, cît şi a naturii diluantului poate fi foarte diferită — atît ca sens, cît şi ca mărime.

Rezultatele obţinute şi cele cunoscute pînă acum din publicaţiile de specialitate permit numai să se stabilească unele corelaţii privind sensul variaţiei vitezei reacţiilor de formare a principalelor produse, urmînd ca raportul valoric între constantele de viteză ale diferitelor reacţii care ar putea conduce la formarea aceloraşi produse să fie stabilit ulterior, prin alte metode.

Stabilirea unor corelaţii între aceste variabile şi efectele cinetice globale poate, însă, să concorde sau nu cu unele dintre schemele ipotetice de mecanism propuse şi cu datele cinetice atribuite sau calculate pe bază de date tot ipotetice sau obţinute prin simplă analogie.

Din cele menţionate rezultă că utilitatea teoretică şi practică a studiilor de acest tip este legată de ipoteza de lucru confirmată sau infirmată de confruntarea cu rezultatele obţinute prin celelalte metode şi, de asemenea, de adîncirea cercetărilor experimentale care să permită concluzii asupra comportării cinetice a reactanţilor din sisteme semnificative de reacţii, aşa cum se va arăta mai departe.

Rezultatele experimentale obţinute au permis să se constate diferenţe apreciabile între vitezele relative de formare a principalelor produse la piroliza *n*-heptanului în prezenţa diluanţilor menţionaţi.

S-a putut astfel constata că, în prezenţa aburului, nu apare un fenomen de „autoinhibare" a reacţiei de piroliză, aşa cum apare în prezenţa H_2 şi N_2 confirmată de o scădere marcantă cu conversia a constantei de viteză, şi cum au observat şi alţi autori în absenţa vreunui diluent [2] [10].

Pentru propunerea unei scheme de mecanism care să ţină seama de efectul specific al diluantului, sînt necesare ipoteze simplificatoare bazate pe analogia tipurilor de reacţii luate în consideraţie.

În această situaţie, numai confruntarea unei scheme mecanistice ipotetice cu rezultatele experimentale

---

* Nota I a apărut în Revista de chimie, 33, nr. 2, 1983 p. 108.

Dr. ing. GHEORGHE IVĂNUŞ şi ing. GHEORGHE DAMIAN Institutul de inginerie tehnologică şi proiectare pentru industria chimică — Bucureşti.

Dr. ing. GRIGORE POP, Institutul de energetică chimică şi biochimică — Bucureşti.

obținute pe aceeași instalație și, mai ales, cu acelea obținute la o variație sistematică a condițiilor poate duce la concluzii semnificative.

Efectul aburului, ca diluant, asupra cineticii reacțiilor de piroliză a *n*-heptanului se reflectă în micșorarea activității catalitice a pereților reactorului, avînd drept consecință micșorarea vitezelor reacțiilor de întrerupere și, deci, creșterea lungimii lanțului de reacție.

Autorii nu dispun de date despre influența aburului asupra vitezelor reacțiilor de întrerupere care au loc în masa de reactanți gazoși și în special nu dispun de date privind variația probabilității acestor șocuri în absența vreunui diluant sau în prezența hidrogenului, azotului și aburului.

Dintre numeroasele linii de cercetare, care ar putea aduce date mai sigure în acest studiu, par realizabile și teoretic promițătoare, posibilitățile de verificare a acestor scheme ipotetice prin experiențe semnificative, de altfel clasice. De exemplu, stabilirea cineticii pirolizei nC_7 în prezența CH_3 (generat, de pildă, din azometan sau din acetonă) și, de asemenea, în prezență de 1-heptenă. Desigur, acestea vor trebui efectuate inițial la conversii mici.

În continuare au fost aplicate 6 expresii ale constantei de viteză, folosite mai des de diverși autori, utilizînd datele experimentale proprii, precum și cele publicate de alți cercetători.

Unele dintre expresiile matematice ale constantei vitezei de reacție țin seama de efectul expansiei ε, (relațiile 5 și 9), altele țin seama de efectul cumulat al expansiei ε, și diluției cu abur, azot sau hidrogen, δ (relațiile 7 și 10), altele țin seama numai de scăderea constantei de viteză cu creșterea conversiei (x), (relația 8), iar relația (6) propusă mai de mult, nu ține seama de efectul expansiei diluției sau al scăderii vitezei de reacție cu creșterea conversiei.

Comparabilitatea rezultatelor obținute prin aplicarea acestor relații diferite la aceleași date experimentale, deși discutabilă, se consideră că prezintă interes în stadiul actual al metodelor de calcul utilizate în studiile cinetice publicate.

Valorile obținute prin aplicarea acestor tipuri diferite de relații matematice la aceleași date experimentale nu vor trebui să fie în principiu comparabile, dar în anumite condiții de lucru diferențele datorate absenței sau prezenței unora dintre mărimile menționate pot fi neglijabile, și atunci rezultatele calculelor ar putea fi comparabile.

Trebuie menționat, însă, că aceste observații cît se poate de elementare nu au împiedicat ca în literatură să se discute și să se compare frecvent valori obținute prin aplicarea unor relații nu întotdeauna comparabile:

$$k_1 = \frac{1}{\tau}\left[(1+\varepsilon)\ln\frac{1}{1-x} - \varepsilon x\right] \tag{5}$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-x} \tag{6}$$

$$k_3 = \frac{1}{\tau}\left[(1+\delta+\varepsilon)\ln\frac{1}{1-x} - (\varepsilon-1)x\right] \tag{7}$$

$$k_4 = \frac{1}{\tau}\left[2\ln\frac{1}{1-x} - x\right] \tag{8}$$

$$k_5 = \frac{1+\varepsilon}{\tau}\left[\ln\frac{1}{1-x} - x\right] \tag{9}$$

$$k_6 = \frac{1}{\tau}\left[(1-\varepsilon)x - (\varepsilon+\delta)\ln(1-x)\right] \tag{10}$$

Au fost folosite datele experimentale publicate de diverși autori pentru piroliza *n*-heptanului: Appelby și colab. [2] fără diluant ($T = 580°C$, $\varepsilon = 2{,}8$, $\delta = 0$), Bajus și Vesely [4] cu diluant abur ($T = 680°C$, $\delta = 15$ și $\varepsilon = 2{,}8$), date experimentale proprii, cu diluant abur ($T = 700$, 750°C, $\delta = 7$, $\varepsilon = 2{,}8$), cu azot ($T = 750°C$, $\varepsilon = 2{,}8$, $\delta = 5{,}58 \div 8{,}2$) și cu hidrogen ($T = 750°C$, $\delta = 8{,}2 - 8{,}4$ și $\varepsilon = 2{,}8$) și fără diluant ($T = 580°C$ și $P = 1$ atm).

Prelucrarea matematică a acestor date experimentale se prezintă în figurile 14—26.

În diagramele reprezentate în figurile 14—19 sînt indicate valorile constantelor de viteză în funcție de timpul mediu de ședere, pentru toate cazurile studiate, cu diluanții menționați: abur, azot și hidrogen, precum și fără diluant. Acest set de reprezentări grafice scoate în evidență variația valorilor constantelor de viteză calculate pe baza acelorași relații, în funcție de natura diluantului folosit. Se constată o dispersie relativ mare a valorilor constantelor de viteză calculate cu aceeași relație, în funcție de natura diluantului folosit. Cele mai mari

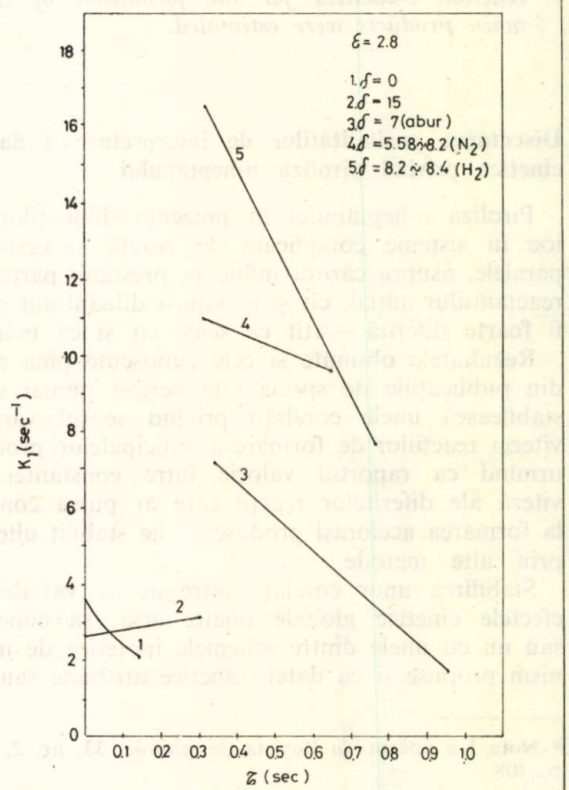


Fig. 14

Fig. 14—24. Variația constantelor de viteză (calculate cu relațiile 5 ÷ 10) în funcție de timpul mediu de ședere.

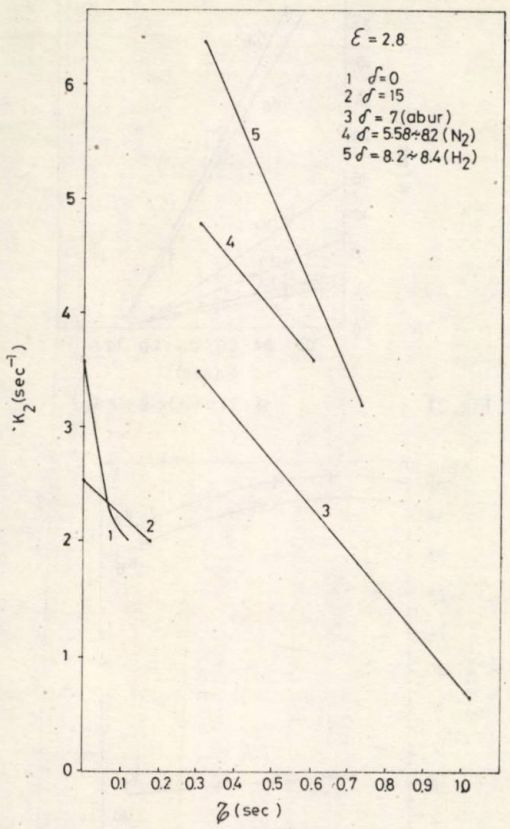


Fig. 15

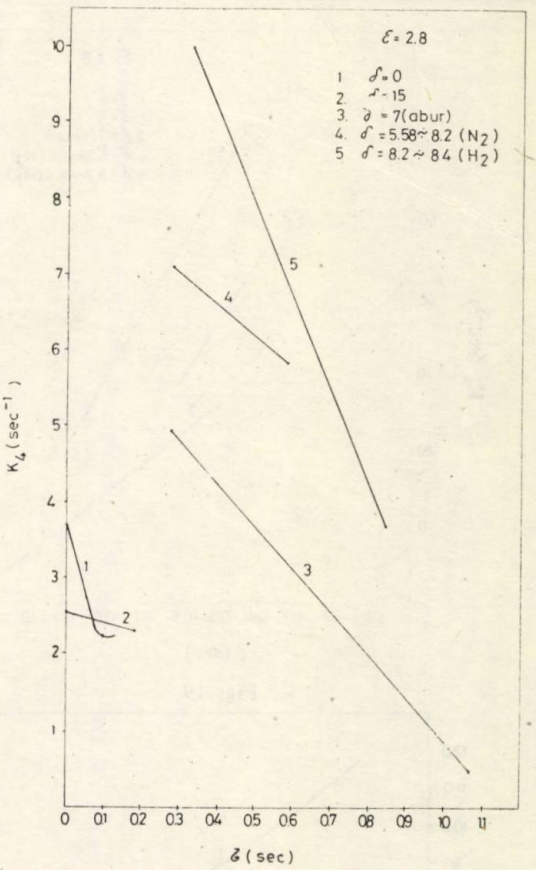


Fig. 17

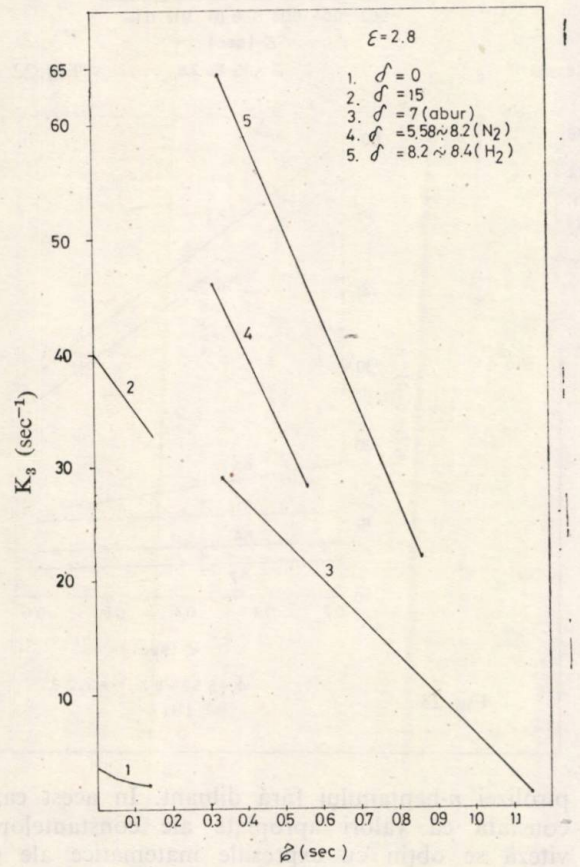


Fig. 16

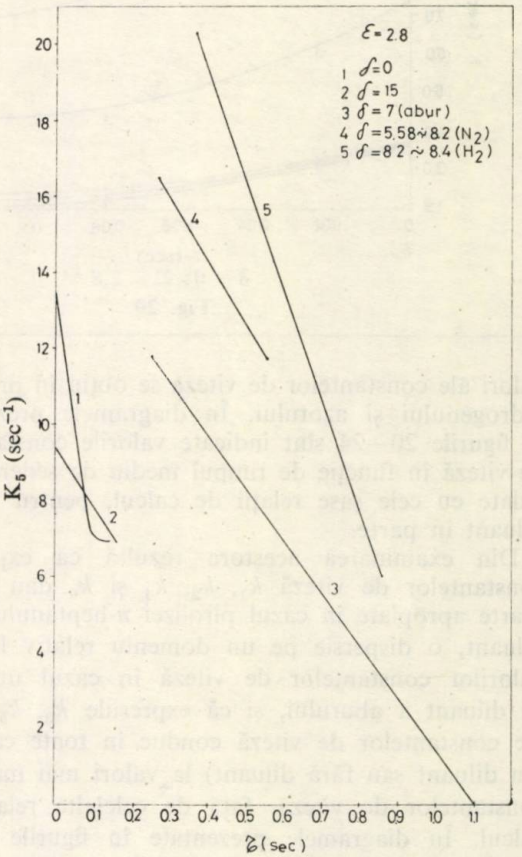


Fig. 18

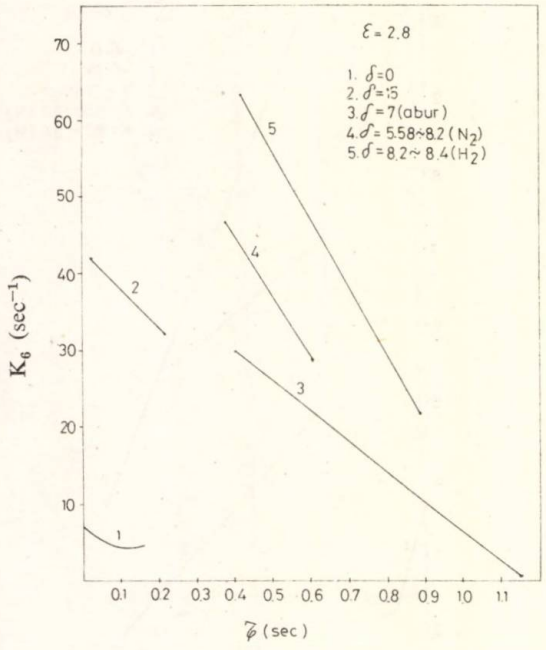
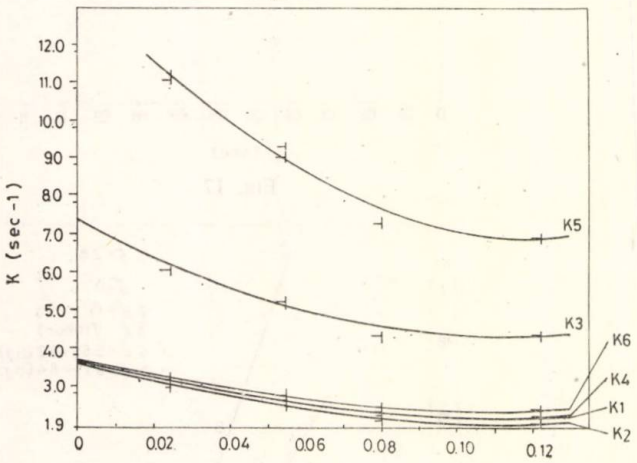


Fig. 19



δ = 0; Σ = 2,8

Fig. 20

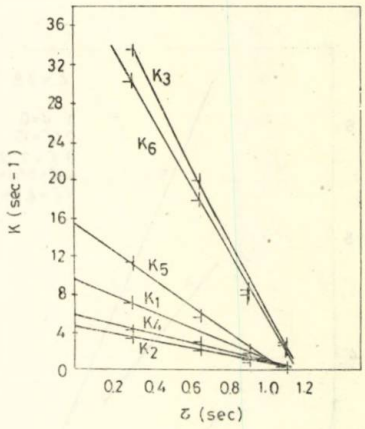
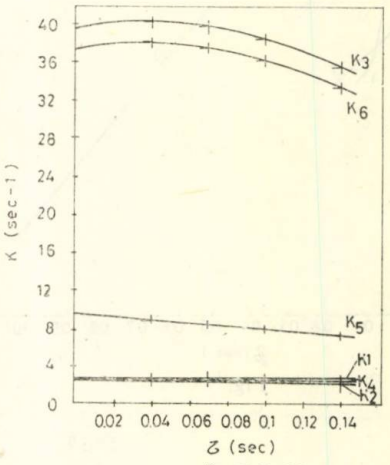
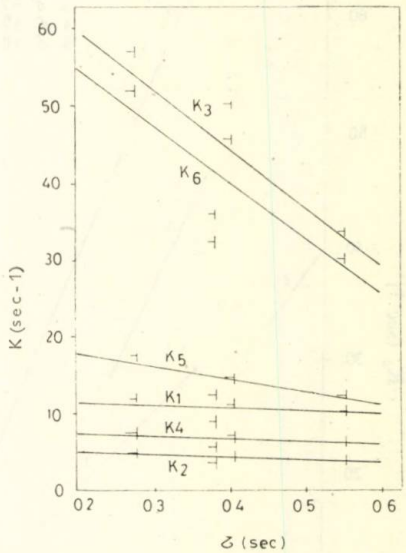


Fig. 21 δ = 7 (abur); ε = 2.8



δ = 15 Σ = 2.8

Fig. 22



δ = 5.58~8.2 (N2) ε = 2.8

Fig. 23

valori ale constantelor de viteză se obțin în prezența hidrogenului și azotului. În diagramele prezentate în figurile 20—24 sînt indicate valorile constantelor de viteză în funcție de timpul mediu de ședere, calculate cu cele șase relații de calcul, pentru fiecare diluant în parte.

Din examinarea acestora rezultă că expresiile constantelor de viteză k_1, k_2, k_4 și k_6 dau valori foarte apropiate în cazul pirolizei *n*-heptanului fără diluant, o dispersie pe un domeniu relativ larg al valorilor constantelor de viteză în cazul utilizării ca diluant a aburului, și că expresiile k_3, k_5 și k_6 ale constantelor de viteză conduc în toate cazurile (cu diluant sau fără diluant) la valori mai mari ale constantelor de viteză, față de celelalte relații de calcul. În diagramele prezentate în figurile 25 și 26 sînt indicate variațiile valorilor constantelor de viteză în funcție de conversie numai pentru cazul pirolizei *n*-heptanului fără diluant. În acest caz se constată că valori apropiate ale constantelor de viteză se obțin cu expresiile matematice ale constantelor k_2, k_3, k_4 și k_6, în timp ce expresiile matematice ale constantelor k_1 și k_5 conduc la valori

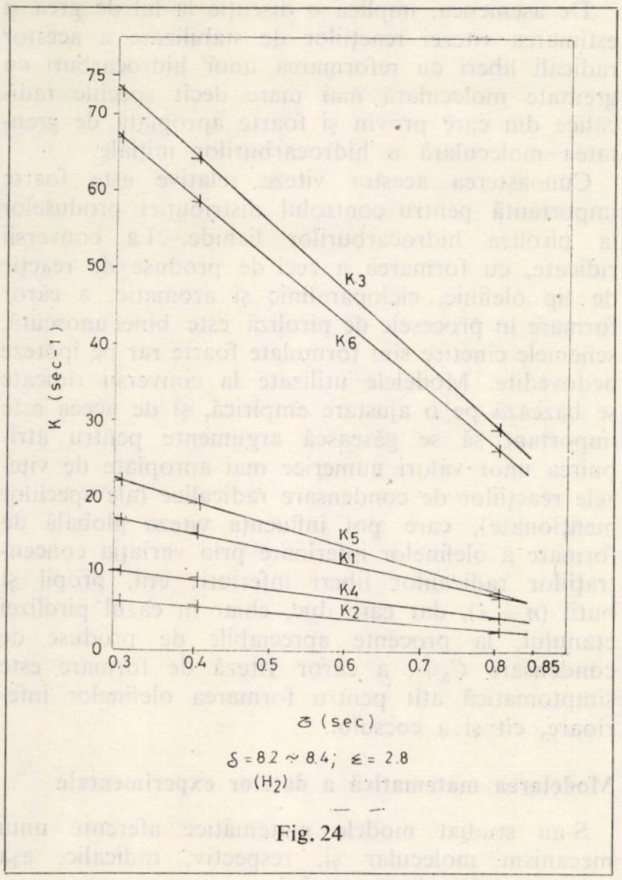


Fig. 24

mai mici, respectiv mai mari, cu cîteva ordine de mărime.

Ţinînd seamă de comparabilitatea discutabilă a rezultatelor obţinute prin aplicarea acestor relaţii, se pot, totuşi, constata următoarele:

— se pot obţine rezultate satisfăcătoare utilizînd relaţia (6) în cazul prelucrării (matematice a) datelor experimentale obţinute în studiile cinetice pentru piroliza hidrocarburilor pure, lichide, la conversii nu prea mari, fără diluant. La conversii ridicate sînt recomandabile relaţiile care ţin seamă de efectul expansiunii şi al inhibiţiei produselor de reacţie formate;

— în cazul folosirii ca diluant a aburului, hidrogenului sau azotului, sînt recomandabile pentru calculele cinetice, relaţiile care ţin seamă de raportul de diluţie (δ) precum şi de efectul cumulat al expansiunii şi conversiei.

Modelul cinetic

Unul dintre obiectivele propuse în lucrare a fost identificarea tipului de model cinetic care descrie cel mai fidel procesul de piroliză a *n*-heptanului din punctul de vedere al mecanismului de reacţie, prin confruntarea valorilor distribuţiei produselor de reacţie rezultate din modelul matematic cu datele experimentale.

În acest scop s-au studiat două tipuri de modele cinetice:

— modelul de cinetică formală aferent unui mecanism molecular;

Tabelul 1

Nr. crt.	Model molecular — Reacţia stoechiometrică	k (s^{-1}) la 750°C
1	$C_7H_{16} \longrightarrow C_6H_{12} + CH_4$	1.5
2	$\longrightarrow C_5H_{10} + C_2H_6$	1.5
3	$\longrightarrow C_4H_8 + C_3H_8$	2
4	$\longrightarrow C_3H_6 + C_4H_{10}$	1.2
5	$\longrightarrow C_2H_4 + C_5H_{12}$	1.6
6	$C_6H_{12} \longrightarrow C_2H_6 + C_4H_6$	1.8
7	$\longrightarrow CH_4 + C_5H_8$	1.8
8	$\longrightarrow C_2H_4 + C_4H_8$	2
9	$\longrightarrow 2\ C_3H_6$	3
10	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_4 + C_4H_8$	0.3
11	$\longrightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	0.2
12	$\longrightarrow C_3H_8 + C_2H_4$	0.3
13	$\rightleftharpoons C_5H_{10} + H_2$	0.3
14	$C_5H_{10} \longrightarrow C_4H_6 + CH_4$	0.9
15	$\longrightarrow C_2H_4 + C_3H_6$	1.1
16	$\rightleftharpoons C_5H_8 + H_2$	0.9
17	$C_4H_{10} \longrightarrow CH_4 + C_3H_6$	0.12
18	$\longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	0.25
19	$\rightleftharpoons C_4H_8 + H_2$	0.85
20	$C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4$	0.1
21	$\rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$	0.04
22	$2C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + 2\ CH_4$	0.015
23	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	0.7
24	$2CH_4 \longrightarrow C_2H_6 + H_2$	0.65

— modelul de cinetică aferent unui mecanism radicalic.

În ambele cazuri s-au făcut unele ipoteze de simplificare a mecanismelor de reacţie, cum sînt:

— neglijarea reacţiilor de dehidrogenare a olefinelor la acetilene;

— neglijarea reacţiilor de polimerizare;

— neglijarea reacţiilor de formare a cocsului, reacţii care nu conduc la concentraţii semnificative în produsele de reacţie.

Modelul cinetic bazat pe mecanismul molecular a fost dedus din modelul propus pentru piroliza *n*-dodecanului în lucrarea [17] şi cuprinde, respectiv, reacţiile elementare numerotate cu (29) ÷ (33), (42) ÷ ÷ (55) şi (58) ÷ (62).

Succesiunea reacţiilor luate în consideraţie pentru mecanismul molecular se indică în tabelul 1.

Valorile energiilor de activare pentru reacţiile de propagare — de demetanare şi deetanare — deduse pe baza distribuţiei produselor de reacţie C_1, C_2 şi H_2 par consistent justificate şi nu implică o discuţie mai amplă, dar reacţiile radicalilor metil, etil şi propil, intermediare (extracţie de hidrogen şi eliminare de hidrogen), implică discuţia metodelor de estimare a vitezelor absolute şi relative ale acestor două tipuri de reacţii.

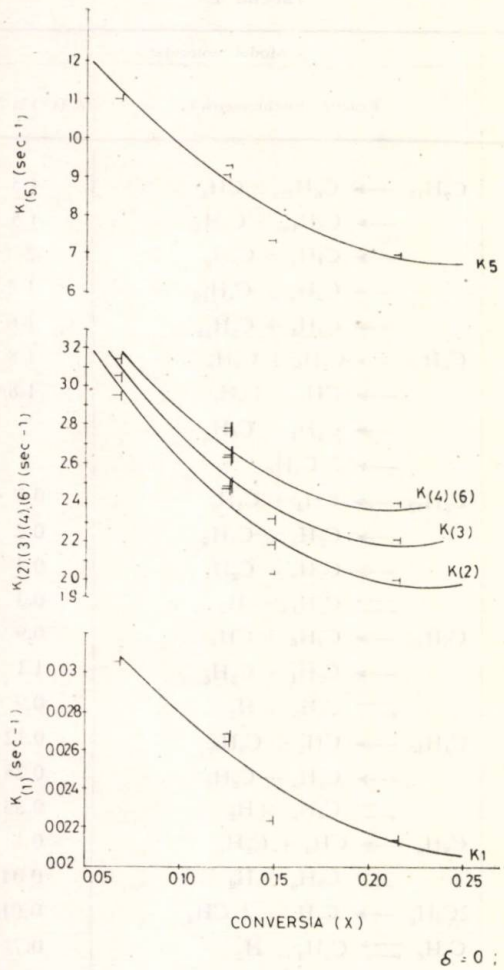


Fig. 25

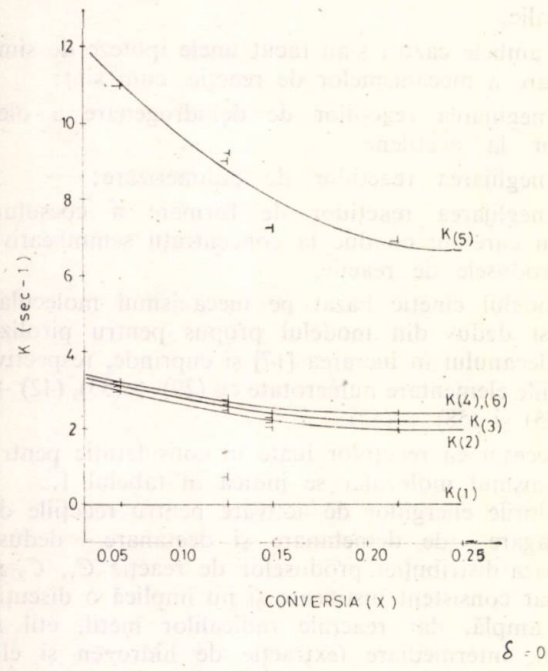


Fig. 25—26. Variaţia constantelor de viteză (calculate cu relaţiile 5÷10) în funcţie de conversie.

De asemenea, implică o discuţie la fel de grea şi estimarea vitezei reacţiilor de stabilizare a acestor radicali liberi cu reformarea unor hidrocarburi cu greutate moleculară mai mare decît speciile radicalice din care provin şi foarte apropiată de greutatea moleculară a hidrocarburilor iniţiale.

Cunoaşterea acestor viteze relative este foarte importantă pentru controlul distribuţiei produselor la piroliza hidrocarburilor lichide. La conversii ridicate, cu formarea a zeci de produse de reacţie de tip olefinic, cicloparafinic şi aromatic, a căror formare în procesele de piroliză este binecunoscută, schemele cinetice sînt formulate foarte rar pe ipoteze nedovedite. Modelele utilizate la conversii ridicate se bazează pe o ajustare empirică, şi de aceea este important să se găsească argumente pentru atribuirea unor valori numerice mai apropiate de vitezele reacţiilor de condensare radicalice (ale speciilor menţionate), care pot influenţa viteza globală de formare a olefinelor inferioare prin variaţia concentraţiilor radicalilor liberi inferiori: etil, propil şi butil $(n + i)$, dar care duc, chiar în cazul pirolizei etanului, la procente apreciabile de produse de condensare C_5+, a căror viteză de formare este simptomatică atît pentru formarea olefinelor inferioare, cît şi a cocsului.

Modelarea matematică a datelor experimentale

S-au studiat modele matematice aferente unui mecanism molecular şi, respectiv, radicalic, aşa cum s-a arătat la punctul 3.

Ecuaţiile analitice ale modelului matematic au fost stabilite în următoarele ipoteze (vezi şi [17]):

a) se consideră serpentina ca reactor cu deplasare ideală (D);

b) procesul este considerat izoterm şi izobar, ipoteză justificată de lungimea redusă a zonei de reacţie şi de vitezele mari de curgere (experimental diferenţa de temperatură maximă în reactor este de 8°C), iar căderea de presiune pe reactorul-pilot este de 0,13—0,14 atm. [17].

În ipotezele menţionate, modelul matematic va implica doar ecuaţii de bilanţ (parţial) de materiale în raport cu fiecare component (j), de forma:

$$w_x \, (\mathrm{d}ej/\mathrm{d}z) = \sum \nu ij \; \mathrm{R}i \qquad i = 1, \ldots M \qquad j = 1, \ldots N$$

cărora li se alătură condiţiile la limită:

* distribuţie iniţială: $x = o$, $cj = cjo$

* distribuţie finală: $X = \mathrm{L}o$, $cj = cjf$, $j - 1, \ldots N$

Evident, diferenţa dintre cele două modele constă în expresiile vitezelor de reacţie.

Pentru deducerea expresiilor vitezelor de reacţie în cazul modelului cinetic radicalic s-a folosit metodologia uzuală, constînd în scrierea ecuaţiilor de variaţie a concentraţiei fiecărei specii moleculare de forma:

$$V_{\mathrm{R}j} = \frac{\mathrm{d}\mathrm{R}j}{\mathrm{d}t} = \sum_{i} ij \; \nu \mathrm{R}i \qquad i = 1, \ldots M \qquad j = 1, \ldots N$$

Tabelul 2

Nr. crt.	Model radicalic — reacția stoechiometrică	*ko*	*E*	Metoda de determinare	Indicația bibliografică
1	$C_7H_{16} \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}_6H_{13}$	1.1×10^{11}	80	Experimental	15
	$\longrightarrow \dot{C}_2H_5 + \dot{C}_5H_{11}$	1.1×10^{11}	80		
2	$C_7H_{16} + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_5\dot{C}H_2 + CH_4$	3×10^{11}	9	Experimental	18
3	$C_7H_{16} + C_2\dot{H}_5 \longrightarrow CH_3(CH_2)_5\dot{C}H_2 + C_2H_6$	8×10^{11}	10		
4	$CH_3(CH_2)_5\dot{C}H_2 \longrightarrow 3\ C_2H_4 + \dot{C}H_3$	1.6×10^{11}	22	Calculate	15
5	$CH_3\dot{C}H(CH_2)_4CH_3 \longrightarrow C_2H_4 + C_3H_6 + \dot{C}_2H_5$	1.6×10^{11}	24		
6	$CH_3(CH_2)_2\dot{C}H(CH_2)_2CH_3 \longrightarrow C_5H_{10} + \dot{C}_2H_5$	1.6×10^{11}	24		
7	$CH_3(CH_2)_3\dot{C}H\ CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_{12} + \dot{C}H_3$	1.6×10^{11}	24		
	$\longrightarrow C_4H_8 + C_3H_7$	1.6×10^{11}	24		
8	$\dot{C}_3H_7 \longrightarrow C_3H_6 + \dot{H}$	10^{15}	40	Calculate	13
9	$\longrightarrow C_2\dot{H}_4 + \dot{C}H_3$	10^{15}	32		
10	$\dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + \dot{C}H_3$	10^{15}	39.5		
11	$C_4H_8 \longrightarrow \dot{C}_4H_7 + \dot{H}$	10^{15}	40	Calculate	5,13
12	$\dot{C}_4H_7 \longrightarrow C_4H_6 + \dot{H}$	10^{15}	40		
13	$CH_3(CH_2)_5\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3\dot{C}H(CH_2)_4CH_3$	10^{11}	4	Calculate	15
	$\longrightarrow CH_3CH_2\dot{C}H(CH_2)_3CH_3$	10^{11}	4		
	$\longrightarrow CH_3(CH_2)_2\dot{C}H(CH_2)_2CH_3$	10^{11}	4		
14	$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow \dot{C}_2H_6$	1.6×10^{13}	0	Calculate	15
15	$\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}$	1.6×10^{13}	0		

Tabelul 3

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR DE REACȚIE LA PIROLIZA *n*-HEPTANULUI

Nr. crt.	Component	Experiența 1			Experiența 2			Experiența 3		
		experimental	model		experimental	model		experimental	model	
			molecular	radicalic		molecular	radicalic		molecular	radicalic
1	H_2	0.106	0.12		0	0.11		0.053	0.07	
2	CH_4	0.141	0.117	0.15	0.267	0.2111	0.273	0.178	0.2	0.17
3	C_2H_4	0.334	0.298	0.37	0.3645	0.336	0.351	0.4041	0.377	0.42
4	C_2H_6	0.029	0.08	0.04	0.134	0.107	0.138	0.047	0.045	0.05
5	C_3H_6	0.003	0.02	0.007	0.133	0.142	0.138	0.1325	0.145	0.123
6	C_3H_8	0.098	0.094		0.008	0.013		0.0048	0.0052	
7	C_4H_6	0.014	0.02	0.009	0.012	0.018	0.01	0.019	0.0183	0.021
8	C_4H_8	0,041	0.06	0.05	0.027	0.021	0.03	0.052	0.06	0.04
9	C_4H_{10}	0.001	0.007	0.01	0.0015	0.002	0.002	0.0014	0.0019	0.001
10	C_5H_8	0.0005	0.001		0.0004	0.0009		0.0007	0.0005	
11	C_5H_{10}	0.012	0.01	0.007	0.0076	0.006	0.006	0.0173	0.015	0.016
12	C_5H_{12}	0.0	0		0	0		0	0	
13	C_6H_{12}	0.004	0.005	0.007	0	0.003	0.0003	0.0002	0.0001	0.0005
14	C_7H_{16}	0.2165	0.168	0.35	0.045	0.03	0.0517	0.09	0.062	0.1585

Se remarcă o mai bună concordanță a valorilor distribuției produselor de reacție cu datele experimentale în cazul folosirii modelului cinetic radicalic în comparație cu modelul molecular.

şi utilizarea ipotezei stării staţionare ($dR_j/dt = o$) pentru speciile reprezentînd radicali liberi.

Rezultatele comparative ale calculului sînt prezentate în tabelul 1.

Condiţiile de lucru sînt:

* experienţa 1 — debit de alimentare 0,7087 moli/h
  — conversie finală 0,65723 moli/mol
  — temperatura: 750°C
  — diluant: abur
* experienţa 2 — debit de alimentare 0,66509 moli/h
  — conversie finală 0,862 moli/mol
  — temperatură: 750°C
  — diluant: hidrogen
* experienţa 3 — debit de alimentare 0,64321 moli/h
  — conversie finală 0,7613 moli/mol
  — temperatură: 750°C
  — diluant: azot

În tabelul 2 se prezintă rezultatele rulării modelului matematic, în comparaţie cu datele experimentale ale distribuţiei produselor de reacţie.

Pentru integrarea numerică s-a aproximat derivata de ordinul I prin diferenţă finită progresivă. S-au obţinut relaţii explicite pentru fiecare specie moleculară în funcţie de valori cunoscute ale concentraţiilor pe nivelul anterior.

Distribuţia finală este o condiţie-limită opţională pentru eventuala oprire a calculului înainte de parcurgerea zonei de reacţie.

Concluzii

1. Interpretarea rezultatelor experimentale a permis constatarea unor diferenţe apreciabile între vitezele relative de formare a principalelor produse de reacţie la piroliza *n*-heptanului în funcţie de natura diluantului utilizat.

Astfel, în prezenţa aburului nu apare un fenomen de „autoîmbibare" a reacţiei de piroliză, aşa cum apare în prezenţa hidrogenului şi azotului.

Efectul aburului ca diluant asupra cineticii reacţiilor de piroliză a *n*-heptanului se reflectă în micşorarea activităţii catalitice a pereţilor reactorului avînd drept consecinţă micşorarea vitezelor de întrerupere şi, deci, creşterea lungimii lanţului de reacţie.

2. Comparabilitatea rezultatelor obţinute prin aplicarea relaţiilor (5) ÷ (10) la aceleaşi date experimentale se consideră că prezintă interes în stadiul actual al metodelor de calcul utilizate în studiile cinetice publicate.

În cazul folosirii unor diluanţi în procesul de piroliză a hidrocarburilor, pentru calculul parametrilor cinetici este recomandabil să se utilizeze relaţiile care ţin seama de raportul de diluţie (δ), precum şi de efectul cumulat al expansiunii şi conversiei.

3. Se remarcă o mai bună concordanţă a valorilor distribuţiei produseior de reacţie cu datele experimentale în cazul folosirii modelului cinetic radicalic, în comparaţie cu modelul molecular.

Notaţii

c	— concentraţie
k, K	— constantă de viteză (de echilibru)
L_0	— lungimea reactorului
M	— numărul speciilor moleculare
N	— numărul reacţiilor elementare
P	— presiune
$R\cdot$	— concentraţie radicali
t	— timpul mediu de reacţie
v_R	— viteza de reacţie
z	— lungimea curentă
w_x	— viteza de deplasare axială

Litere greceşti

δ	— raportul de diluţie
ε	— expansiunea
ν	— coeficient stoechiometric
τ	— timpul de staţionare

Indici

e	— echilibru
f	— final
i	— reacţie elementară în modelul de cinetică formală
j	— specie moleculară în sistem
o	— iniţial
p	— presiune

Bibliografie

8. GUZEVA, L. STEPUHOVICI, A. Neftchimia **19**, 1979, p. 3.
9. ILLES, V., SZEPESY, L., WELTHER, W. şi SIMON, J. Acta chimica **78**, nr. 4, 1973.
10. ILLES V. şi PLESZKOT I. Acta chimica, **80**, nr. 3, 1974.
11. FROMENT GILBERT, A. I. Chem., J. **23**, nr. 1. 1977.
12. MURATA, M. şi SAITO, S. J. Chem. Ang. Japan 8, nr. 1, 1979.
13. PACEY PH. şi PURNELL, I. E. Ch., **11**, nr. 2, 1972.
14. VÂNTU, V., MIHAIL, R., MĂCRIŞ, V., IVĂNUŞ, Gh., Piroliza hidrocarburilor, Ed. tehnică, 1980.
15. SAGERT, N. H. şi LAIDLER, K. J., Canad. J. Chem. 1963 p. 41.
16. IVĂNUŞ Gh. Teză de doctorat I.P.G. Ploieşti, 1979.
17. DAMIAN GH., IVĂNUŞ GH., POP GR., Rev. Chimie, **28**, nr. 10, 1977, p. 957.
18. BODDY, P. J. şi STEACIC, W. R., Canad. J. Chem. **38**, 1960, p. 1576.

Intrat în redacţie: 26.X.1982

GHEORGHE SZÉKELY
EWALD MAURER

Studiul condiționării la rece a detergenților într-o instalație micropilot de fluidizare

C.Z. 661.185.1:66.096.5.

Lucrarea tratează realizarea unui micropilot de fluidizare pe verticală, adecvat condiționării la rece a detergenților, cu care se obține o variație largă a compozițiilor de tenside. Scopul lucrării a fost obținerea unor elemente de proiectare: s-au determinat parametrii aparativi, aerodinamici și fizici ai procesului de fluidizare pe verticală în flux discontinuu. Procedeul de fluidizare pentru obținerea detergenților este un procedeu simplu și economic din punct de vedere energetic.

Construction of a vertical fluidization micropilot plant is presented, adequated for dry neutralization of detergents, largely varrying the limits of the composition oj the included tensides. The work was to elucidate the design calculus elements, e.g. apparative, aerodynamic and physical parameters of a vertical discontinuous fluidization system. The vertical fluidization used in detergent manufacturing is a simple procedure, energetically economical.

Работа описывает конструкцию микропилотной установки флюидизации по вертикали, подходящей для кондиционирования детергентов на холоду с целью получить широкую гамму по составу тенсидов. Целью работы являлось получение проектных данных: параметры аппаратуры, аэродинамические и физические параметры процесса флюидизации по вертикали в периодическом режиме. Метод флюидизации для получения детергентов простой и экономный с точки зрения энергорасхода.

Una dintre metodele moderne de fabricare a detergenților o constituie condiționarea la rece, și anume, amestecarea substanțelor solide uscate și pulverizarea simultană sau ulterioară a componentelor lichide. O instalație de condiționare la rece poate funcționa independent, formîndu-se întîi suportul solid (săruri anorganice anhidre) omogenizat prin fluidizare sau amestecare mecanică, după care urmează pulverizarea componentelor lichide, sau într-un procedeu combinat, în care o instalație de condiționare prin atomizare la cald furnizează suportul solid omogen, pulverizarea componentelor lichide și omogenizarea produsului realizîndu-se în instalația de condiționare la rece.

Condiționarea prin fluidizare este un sistem de condiționare la rece în care amestecarea componentelor se realizează cu ajutorul aerului, în pat fluidizat. Una dintre metodele moderne de condiționare prin fluidizare utilizează aparate verticale de fluidizare [1—3].

Considerații teoretice

În literatura de specialitate au fost semnalate relațiile de calcul și nomogramele care au stat la baza determinării parametrilor fluidizării, precum și alte aspecte calitative și cantitative ale proceselor aerodinamice care intervin [4—9]. În privința considerațiilor teoretice, care au implicații asupra bilanțului de materiale și asupra dimensionării aparaturii industriale, se relevă influența cantității de componentă cu granulație fină transportată din sistem, în timpul procesului tehnologic [6].

În tabelul 1 se prezintă influența parametrilor fluidizării asupra cantității de material transportat în cursul procesului, din sistemul de fluidizare în sistemul de reținere, factor care determină nemijlocit cantitatea de material recirculată în fluxul tehnologic.

Din tabel se desprind următoarele concluzii:

Cantitatea de particule fine transportate din sistemul fluidizat scade pe măsura creșterii înălțimii patului fix. Studiul influenței diametrului coloanei de fluidizare și a sistemului de introducere a aerului nu a dus la concluzii ferme.

În cazul paturilor cu granule mari (de exemplu, după aglomerare prin pulverizare) dimensiunea golurilor individuale dintre granule este cu un ordin de mărime mai mare și din acest motiv canalele de fluidizare sînt mai puțin neregulate.

Dacă se mărește raportul între dimensiunile particulelor granulate din pat și cele ale particulelor fine (prin creșterea mărimii particulelor granulate în

Ing. GHEORGHE SZÉKELY și ing. EWALD MAURER, Laboratorul de cercetări ICECHIM, Intreprinderea de detergenți — Timișoara

Tabelul 1

INFLUENȚA CALITATIVĂ A PARAMETRILOR FLUIDIZĂRII, ASUPRA CANTITĂȚII DE COMPONENTĂ FINĂ TRANSPORTATĂ ÎN UNITATEA DE TIMP DIN SISTEM

Nr. crt.	Denumirea parametrului fizic variabil	Variația cantității de material eliminat din sistem, în unitatea de timp
1	Distribuția fluidului (aerului)	Crește cu îmbunătățirea distribuției fluidului
2	Înălțimea patului fix	Scade cu creșterea înălțimii patului fix
3	Diametrul coloanei de fluidizare	Efectele observate sînt contradictorii
4	Volumul liber de deasupra patului	Scade cu creșterea volumului liber
5	Viteza gazului în coloana goală	Crește rapid cu creșterea vitezei gazului
6	Diametrul fracțiunii fine de particule (în cazul nostru negranulate)	Crește rapid cu scăderea diametrului particulelor fine
7	Diametrul materialului ce formează patul (în cazul nostru materialul granulat prin pulverizare)	Aparent crește gravimetric cu creșterea mărimii particulelor granulate din pat
8	Greutatea specifică a particulelor fine solide	La viteza lineară constantă, crește cu scăderea greutății specifice a particulelor fine
9	Greutatea specifică a particulelor granulate care formează patul	Nu s-a studiat
10	Forma geometrică a particulelor fine (care se elimină)	Scade în cazul unor forme geometrice mai neregulate
11	Forma geometrică a particulelor ce formează patul (care sînt granulate)	Nu s-a studiat

cursul procesului tehnologic) separarea se realizează mai ușor.

Cantitatea de material fin îndepărtat din sistem prin transport pneumatic crește cu scăderea diametrului granulelor, precum și cu scăderea greutății specifice a fracțiunii cu granulație fină.

A fost studiată și variația în timp a cantității de material transportat din sistemul fluidizat [6]. În practică, granulele transportate din sistem și granulele care formează patul sînt caracterizate printr-o largă distribuție a mărimii lor. Din aceste motive, pentru simplificarea studiului de modelare, s-au efectuat măsurători doar în cazul unui sistem al cărui pat de săruri conține două componente, una cu granule relativ mari și alta cu granulație fină. Prima componentă ar reprezenta totalitatea granulelor rămase în fluidizor la sfîrșitul operației de condiționare, iar cealaltă, componenta fină, ar reprezenta cantitatea întreagă de material care se regăsește în final în sistemul de reținere a particulelor transportate din sistem.

Variația în timp a concentrației de material fin rămas în sistemul bicomponent din fluidizor se poate exprima printr-o ecuație exponențială, valabilă într-un domeniu larg al concentrației particulelor fine [6]:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}$$

în care

C este concentrația particulelor fine rămase în sistem, la timpul de fluidizare t;

C_0 — concentrația inițială a particulelor fine;

t — timpul de fluidizare;

k — constanta vitezei de transport a particulelor fine din sistem.

Sub o anumită valoare C, denumită concentrație critică, cantitatea de particule fine transportate determinată experimental este mai mică decît valoarea calculată cu ajutorul ecuației exponențiale.

Pentru ilustrarea fenomenului de transport, s-a urmărit stratificarea în timp a paturilor de săruri, în decursul fluidizării. S-a observat întîi o stratificare parțială a patului, a cărui zonă superioară se îmbogățește în particule fine. Concomitent cu aceasta începe îndepărtarea particulelor fine din zona limită superioară de fluidizare.

S-a studiat dependența constantei vitezei de transport k față de: viteza fluidului (aer), viteza limită a particulelor fine, mărimea particulelor componentei cu granulație mare care formează patul și înălțimea patului fluidizat [6].

Studiul variației constantei vitezei de transport k este deosebit de important atunci cînd patul fluidizat conține mai multe componente cu granulație fină, situație care corespunde de fapt cazului real studiat.

Descrierea instalației experimentale

În scopul realizării unui studiu asupra condiționării detergenților prin fluidizare a fost construită o instalație cu o capacitate de 10—12 kg/șarjă (fig. 1), al cărui utilaj principal este fluidizorul vertical *2*, prevăzut cu o sită suport *S* și o duză bifluidă *D*.

Regimul de fluidizare se poate urmări prin două vizoare de polimetacrilat de metil, așezate la 180° și montate etanș în zona de fluidizare a aparatului. Fluidizorul este prevăzut cu o gură de vizitare *G*, pentru aprecierea calitativă a produsului, în timpul opririlor tehnologice. Sărurile anorganice anhidre, care constituie suportul, se introduc la începutul fiecărei șarje, fie prin gura de vizitare, fie prin capacul superior al aparatului. Aerul necesar procesului de fluidizare este asigurat prin refulare de către ventilatorul *3*, montat înaintea fluidizorului.

Componentele lichide sînt pulverizate prin duza bifluidă *D*, la debite de 1,5—2 l/h, cu ajutorul pompei dozatoare *1*. Pentru pulverizare se utilizează aer comprimat de 1,5—2 bar, asigurat de un compresor. Particulele fine din fluidizor, antrenate de către curentul de aer, sînt reținute în ciclonul *4*, care este golit la sfîrșitul fiecărei șarje experimentale.

Partea experimentală

În instalația micropilot de condiționare la rece prin fluidizare, prezentată în figura 1 s-a urmărit obținerea unor detergenți granulați, variindu-se atît compoziția suportului solid, cît și natura și compoziția componentelor lichide. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Probele 1 și 2 din tabelul 2 corespund unor detergenți realizați prin procedeul combinat atomizare-fluidizare, folosindu-se drept pat de săruri un produs obținut prin atomizare la cald, care conține un agent de suprafață anionic — alcooli grași sulfatați — pe suport de tripolifosfat de sodiu. În timpul fluidizării,

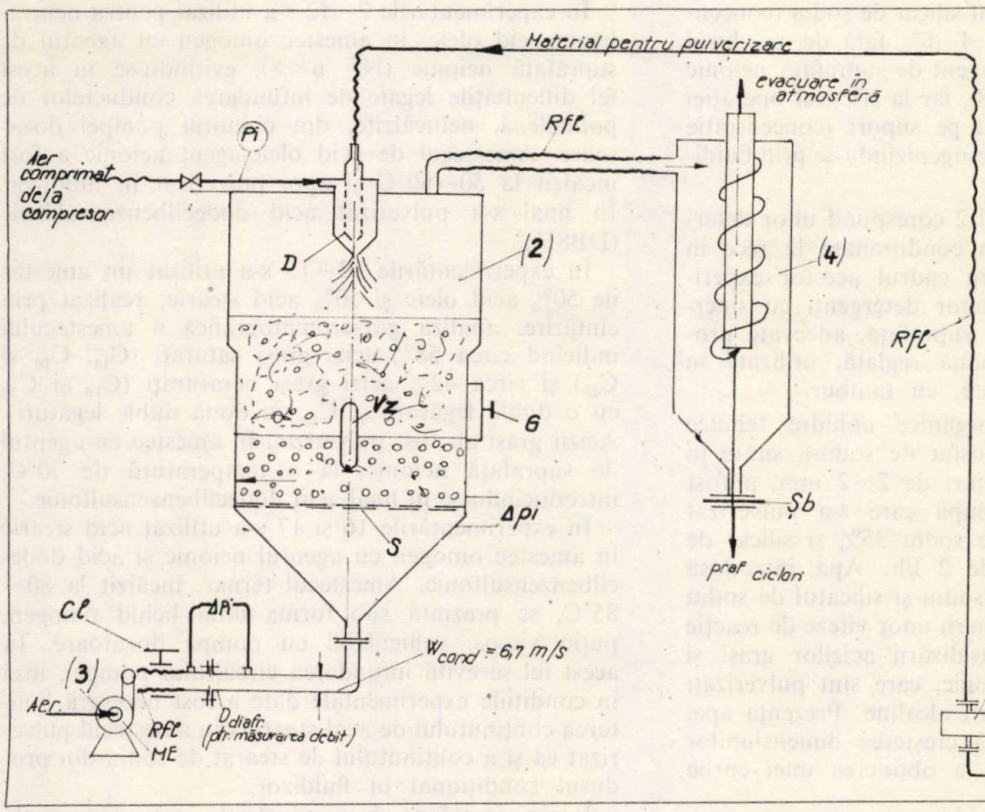


Fig. 1. Instalația micropilot de granulare prin fluidizare:

1 — pompă dozatoare; *2* — coloană de fluidizare-pulverizare cu duză bifluidă; *3* — ventilator de presiune medie; *4* — ciclon de reținere; *Cl* — clemă; *D* — duză bifluidă; *G* — gură de vizitare; *ME* — motor electric; *P* — pîlnie; *Pi* — măsurare presiune aer comprimat; *Δpi*—măsurare cădere de presiune pe diafragmă; *Rfl*—racorduri flexibile; *S*—sită; *Șb*—șiber; *Vz* — vizor.

Tabelul 2

APARATUL NR. 1

Nr. crt.	Subst. activă în produs, %				Util pe sită 2×2mm %	Greut. volum. g/l	*p*H sol. 1%	P_2O_5, %	Apă în produs, %	Observații
	s.a.	săpun	neionic. NFn = 8	s.a. totală						
1	3,8	6,2	2,75	12,75	85	560	10,2			Procedeul combinat s.a. 14,5% A.G.S.
2	9,5	5,6	1,4	16,5	91	440	10,4			
3	1,4	4,6	6,5	12,5	78	600	10,5			
4	7,5	—	6,3	13,8	86,6	660	10,3	20—23	2—4,5	Probe cu acid oleic
5	4,1	4,2	6,2	14,5	85	620	10,2			
6	4,65	4,05	6,6	15,3	78	640	10,9			

APARATUL NR. 2

Nr. crt.	Substanța activă % în produs				Util. pe sită 2×2 mm. %	Greut. volum,, g/l	*p*H sol., 1%	P_2O_5, %	Apă în produs, %	Observații
	s.a.	săpun	neionic NFn = 8	s.a. totală						
7	5,6	4,9	4,3	14,8	94	620	10,4	21,0	3,8	
8	8,0	3,4	6,3	17,7	98	530	10,0	23,4	1,6	
9	6,0	5,8	6,2	18,0	99	550	10,5	20,6	3,5	Probe cu
10	7,2	4,0	7,3	18,5	98	510	10,6	21,3	3,5	acid oleic
11	2,1	9,1	7,5	18,7	95	510	10,5	20,8	2,4	
12	5,5	5,2	8,2	18,9	95	500	10,5	21,2	4,5	
13	2,2	5,3	5,0	12,5	84	460	10,6	19,8	4,0	Probe cu
14	4,3	4,1	4,6	13,0	92	470	10,5	19,5	4,0	50% ac. stearic
15	5,8	6,25	3,95	16,0	85,4	510	11,1	22,4	3,2	50% ac. oleic
16	3,8	1,9	6,6	12,3	74,5	560	9,4	16,0	5,0	Probe cu
17	3,8	2,7	8,3	14,8	77,3	560	9,4	21,8	6,0	acid stearic

pe acest suport s-a pulverizat silicat de sodiu (concentrație 43%) în cantitate de 4—6% față de produsul final, s-a introdus apoi un agent de suprafață neionic (nonilfenol polietoxilat $n=8$), iar la sfîrșitul operației s-a adăugat săpun granulat pe suport (concentrație 40%), toate componentele omogenizîndu-se prin fluidizare.

Probele 3—17 din tabelul 2 corespund unor detergenți realizați integral prin condiționare la rece în fluidizor. Scopul urmărit în cadrul acestor experimentări a fost obținerea unor detergenți cu sinergisme ternare de agenți de suprafață, adecvate produselor de spălare cu spumă reglată, utilizate în mașinile de spălat automate, cu tambur.

Suportul de săruri anorganice anhidre tehnice (sulfat, carbonat și tripolifosfat de sodiu), sitate în prealabil pe o sită cu ochiuri de 2×2 mm, a fost omogenizat în fluidizor, după care s-a pulverizat un amestec de hidroxid de sodiu 35% și silicat de sodiu 43%, cu un debit de 2 l/h. Apa introdusă împreună cu hidroxidul de sodiu și silicatul de sodiu asigură mediul necesar obținerii unor viteze de reacție acceptabile în timpul neutralizării acizilor grași și acidului dodecil-benzensulfonic, care sînt pulverizați ulterior peste patul de săruri alcaline. Prezența apei contribuie, de asemenea, la creșterea dimensiunilor granulelor de detergent și la obținerea unei curbe granulometrice adecvate.

În tabelul 2 se redau detaliat rezultatele analitice obținute în experimentările de condiționare prin fluidizare.

În prima serie de experiențe s-a lucrat cu aparatul de fluidizare nr. 1 atît prin condiționare la rece, cît și prin procedeul combinat. Fluidizorul a prezentat însă unele imperfecțiuni constructive. În seria a doua de experimentări, s-a lucrat pe un nou aparat de fluidizare, construit din metal și protejat în interior cu un strat uniform de rășină poliesterică armată cu fibre de sticlă. În acest sistem s-au eliminat deficiențele de construcție și au fost asigurate condiții uniforme și reproductibile de fluidizare.

În experimentările 7—12 s-a utilizat pentru neutralizare acid oleic, în amestec omogen cu agentul de suprafață neionic (NF $n=8$), evitîndu-se în acest fel dificultățile legate de înfundarea conductelor de polietilenă, neîncălzite, din circuitul pompei dozatoare. Amestecul de acid oleic-agent neionic a fost încălzit la 50—60°C și apoi pulverizat în fluidizor. În final s-a pulverizat acid dodecilbenzensulfonic (DBSH).

În experimentările 13—15 s-a utilizat un amestec de 50% acid oleic și 50% acid stearic, realizat prin cîntărire, analiza gaz-cromatografică a amestecului indicînd circa 58% acizi grași saturați (C_{14}, C_{16} și C_{18}) și circa 42% acizi grași nesaturați (C_{16} și C_{18} cu o dublă legătură și C_{18} cu două duble legături). Acizii grași au fost pulverizați în amestec cu agentul de suprafață neionic, la o temperatură de 70°C, introducîndu-se în final acid dodecilbenzensulfonic.

În experimentările 16 și 17 s-a utilizat acid stearic în amestec omogen cu agentul neionic și acid dodecilbenzensulfonic. Amestecul ternar, încălzit la 80—85°C, se prezintă sub forma unui lichid omogen, puțin vîscos, vehiculabil cu pompa dozatoare. În acest fel se evită înfundarea circuitului pompei, însă în condițiile experimentale date a fost necesară limitarea conținutului de acid stearic din amestecul pulverizat ca și a conținutului de stearat de sodiu din produsul condiționat în fluidizor.

Într-o instalație semiindustrială sau industrială adecvată, construită din oțel V2A, la care conductele din circuitul pompei dozatoare sînt însoțite cu abur de 130—140°C, s-a putut dovedi experimental că nu intervin dificultăți tehnologice, chiar la proporții mai mari de acid stearic în amestec.

S-a considerat că modelarea parametrilor instalației de fluidizare verticală și a proceselor fizico-chimice studiate se poate aborda în mod convenabil prin valorificarea rezultatelor experimentărilor bazate pe folosirea acidului oleic.

În tabelul 3 se redau caracteristicile fizico-chimice ale detergenților obținuți, folosind ca acid gras acidul oleic.

Tabelul 3

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE PRODUSELOR CU AGENȚI DE SUPRAFAȚĂ ÎN AMESTECURI SINERGETICE TERNARE, OBȚINUTE PRIN FLUIDIZARE

Substanța	UM	
Acid gras utilizat		Acid oleic tehnic
Substanță activă totală	%	12—19 (preferințial)
Greutate volumetrică	g/l	510—550
*p*H sol. 1% produs		10,2—10,6
Fracțiune utilă pe sită 2×2 mm	%	94—99 (media 97%)
Reținere în ciclon	%	rest refuz granule pe sită 3 (din care 1—2% granule
(săruri anorganice amestec)		între 2 și 4 mm)
Apă în produs	%	16—17 (față de total) recirculat în experim. următoare
P_2O_5	%	2—4,5
Silicat tip Sc (100%)	%	20—23
Caracterictici fizice ale suportului de săruri anorganice:		4—6
Greutate volumetrică		
— tripolifosfat de sodiu	g/l	690
— sulfat de sodiu	g/l	550
— carbonat de sodiu	g/l	510
Diametrul granulelor	mm	0,05—0,2

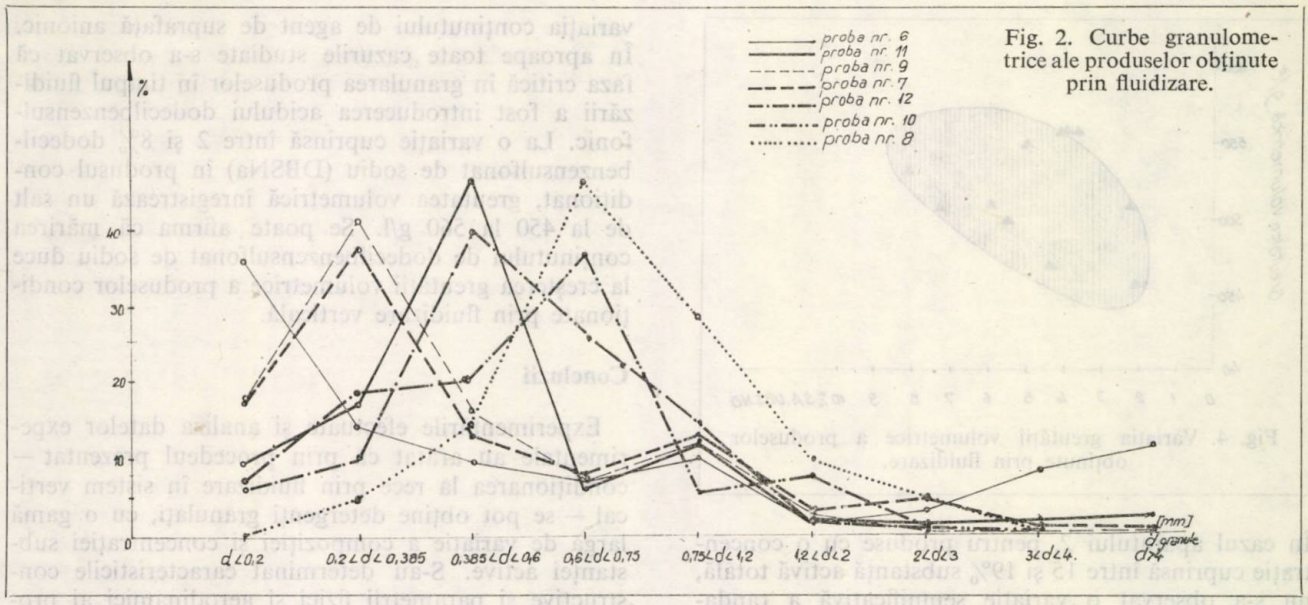


Fig. 2. Curbe granulometrice ale produselor obținute prin fluidizare.

În tabelul 4 se redau parametrii fizici (aerodinamici) ai instalației-pilot de fluidizare verticală.

În figura 2 sînt prezentate curbele granulometrice ale detergenților cu sinergisme ternare, obținuți în cadrul experimentărilor 6—12. Curbele granulometrice au o alură comparabilă și au fost determinate utilizîndu-se un sistem de opt site.

În figura 3 sînt prezentate curbele granulometrice ale detergenților obținuți în experimentările 6—11, în comparație cu cele corespunzătoare unui produs străin obținut prin condiționare la rece, unui detergent românesc condiționat la rece în procedeul cu amestecare în tambur rotativ și a unui detergent obținut prin procedeul de uscare-atomizare la cald.

Curbele granulometrice ale detergenților menționați prezintă diferențe nete, în funcție de aparatura utilizată și de tipul procedeului de condiționare. Se poate aprecia că granulometria unui produs caracterizează destul de bine fiecare tehnologie de obținere, fiind influențată de parametrii constructivi și aerodinamici specifici.

S-a urmărit variația procentuală a fracțiunii utile (pe sita cu ochiuri de 2×2 mm), în funcție de concentrația substanței active totale din produsul condiționat. Randamentul mediu în fracțiune utilă a fost de 85% pentru aparatul *1* și 97% pentru aparatul *2*.

Tabelul 4

PARAMETRII FLUIDIZĂRII. COLOANA DE FLUIDIZARE

t_{aer}	= +18 — 20°C
ρ_{final}	= 500—600 g/l
Ar	= 8 000—10 000
Re antr (med.)	= 100
h_{fix}	= 130 mm
W min fl	= 0,1 m/s
W antr	= 2,0 m/s
$P_{max\ sistem}$	= 700—800 mmCA

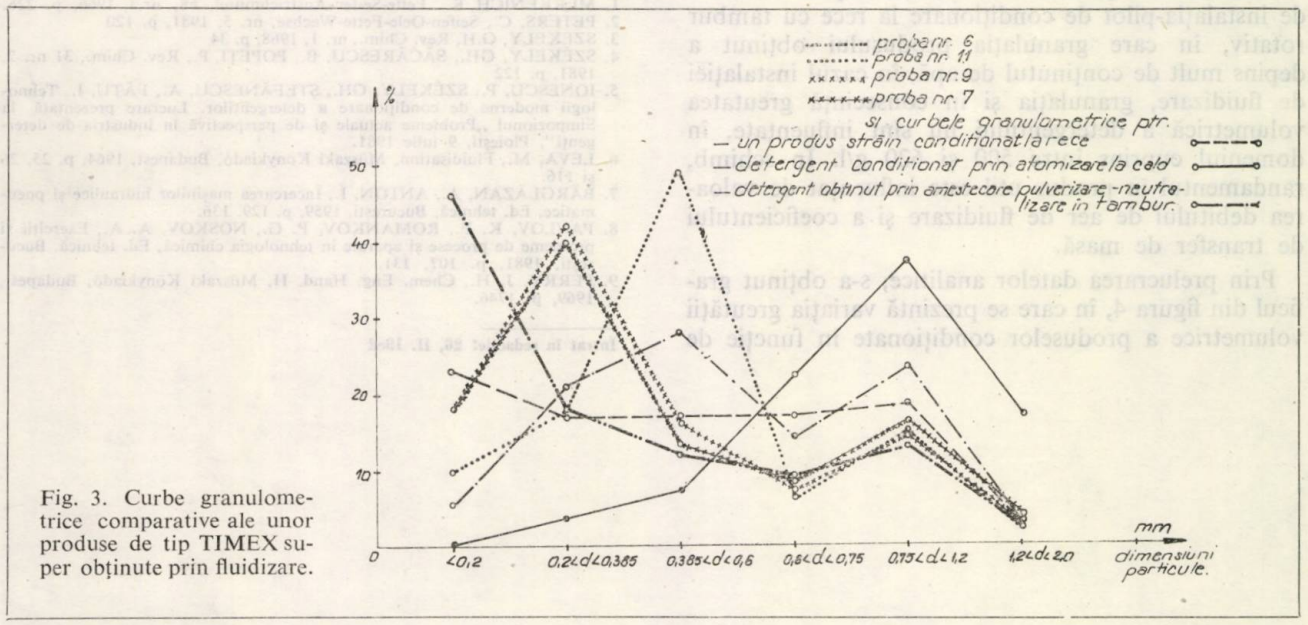


Fig. 3. Curbe granulometrice comparative ale unor produse de tip TIMEX super obținute prin fluidizare.

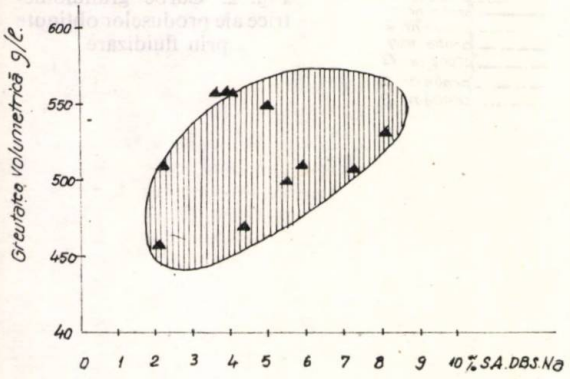


Fig. 4. Variaţia greutăţii volumetrice a produselor obţinute prin fluidizare.

În cazul aparatului *2*, pentru produse cu o concentraţie cuprinsă între 15 şi 19% substanţă activă totală, nu s-a observat o variaţie semnificativă a randamentului în fracţiune utilă, valoarea acestuia rămînînd practic constantă.

Conţinutul de apă reţinută în produs este cuprins în general între 2,0 şi 4,5% şi nu variază în funcţie de conţinutul de substanţă activă totală. În timpul procesului de fluidizare debitele mari de aer vehiculate prin instalaţie antrenează din sistem o parte din apă. Lucrările experimentale au dovedit că, spre deosebire de produsele obţinute într-o instalaţie de condiţionare la rece cu tambur rotativ, care au un conţinut de apă de circa 8%, în cazul produselor obţinute prin fluidizare verticală, conţinutul de apă a fost redus practic la jumătate. De asemenea, s-a dovedit experimental că randamentul în fracţiune utilă nu variază în funcţie de conţinutul de apă din produs, ci se menţine practic la o valoare constantă, între 94 şi 99%. Curenţii aerului de fluidizare contribuie, prin urmare, atît la antrenarea umidităţii de pe suprafaţa granulelor, cît şi la mărunţirea, prin efect mecanic, a aglomeratelor solide apărute în timpul pulverizării componentelor lichide.

Rezultatele experimentale arată că, spre deosebire de instalaţia-pilot de condiţionare la rece cu tambur rotativ, în care granulaţia produsului obţinut a depins mult de conţinutul de apă, în cazul instalaţiei de fluidizare, granulaţia şi în consecinţă greutatea volumetrică a detergentului nu sînt influenţate, în domeniul cuprins între 500 şi 620 g/l. În schimb, randamentul în produs util este influenţat de valoarea debitului de aer de fluidizare şi a coeficientului de transfer de masă.

Prin prelucrarea datelor analitice, s-a obţinut graficul din figura 4, în care se prezintă variaţia greutăţii volumetrice a produselor condiţionate în funcţie de variaţia conţinutului de agent de suprafaţă anionic. În aproape toate cazurile studiate s-a observat că faza critică în granularea produselor în timpul fluidizării a fost introducerea acidului dodecilbenzensulfonic. La o variaţie cuprinsă între 2 şi 8% dodecilbenzensulfonat de sodiu (DBSNa) în produsul condiţionat, greutatea volumetrică înregistrează un salt de la 450 la 560 g/l. Se poate afirma că mărirea conţinutului de dodecilbenzensulfonat de sodiu duce la creşterea greutăţii volumetrice a produselor condiţionate prin fluidizare verticală.

Concluzii

Experimentările efectuate şi analiza datelor experimentale au arătat că prin procedeul prezentat — condiţionarea la rece prin fluidizare în sistem vertical — se pot obţine detergenţi granulaţi, cu o gamă largă de variaţie a compoziţiei şi concentraţiei substanţei active. S-au determinat caracteristicile constructive şi parametrii fizici şi aerodinamici ai procesului de fluidizare verticală în flux discontinuu, stabilindu-se elementele necesare proiectării unei instalaţii la o scară mai mare.

Din experimentări a rezultat că obţinerea detergenţilor granulaţi prin fluidizare verticală constituie un procedeu simplu şi economic, avînd consumuri energetice reduse, în comparaţie cu procedeul clasic de atomizare la cald şi care poate fi realizat într-o instalaţie uşor de construit şi sigură în exploatare.

Aspectul, greutatea volumetrică şi spectrul granulometric al produselor obţinute sînt influenţate atît de calitatea materiilor prime, cît şi de caracteristicile constructive ale utilajului şi de parametrii regimului de fluidizare.

Notaţii

NF n = 8 — nonilfenol polietoxilat cu 8 mol etilenoxid
DBSH — acid dodecilbenzensulfonic
DBSNa — dodecilbenzensulfonat de sodiu
AGSNa — alchilsulfat de sodiu

Bibliografie

1. MERKENICH, K., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **68**, nr.3, 1966, p. 226.
2. PETERS, C., Seifen-Oele-Fette-Wachse, nr. 5, 1981, p. 120
3. SZÉKELY, G.H, Rev. Chim., nr. 1, 1968, p. 34
4. SZÉKELY, GH., SĂCĂRESCU, B., POPEŢI, P., Rev. Chim., 31 nr. 2, 1981, p. 122
5. IONESCU, P., SZÉKELY, GH., ŞTEFĂNESCU, A., FĂTU, I., Tehnologii moderne de condiţionare a detergenţilor. Lucrare prezentată la Simpozionul „Probleme actuale şi de perspectivă în industria de detergenţi", Ploieşti, 9 iulie 1981.
6. LEVA, M., Fluidisation, Müszaki Könykiadó, Budapest, 1964, p. 25, 26 şi 116.
7. BĂRGLĂZAN, A., ANTON, I., Încercarea maşinilor hidraulice şi pneumatice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1959, p. 129, 136.
8. PAVLOV, K. F., ROMANKOV, P. G., NOSKOV, A. A., Exerciţii şi probleme de procese şi aparate în tehnologia chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1981, p. 107, 131.
9. PERRY, J. H., Chem. Eng. Hand, II, Müszaki Könykiadó, Budapest, 1969, p. 1746.

Intrat în redacţie: 26, II. 1982

IOAN DAN POPESCU
TUDOR D. IONESCU
GHEORGHE SURPĂȚEANU
MIRCEA CONSTANTINESCU

Studiu teoretic și experimental privind reacția dintre clorura de fosfonitril trimeră și etilenimina

C.Z. 547.239.2: 546,13

Lucrarea prezintă un studiu teoretic al mecanismului de substituție a atomilor de clor din clorura de fosfonitril ciclică trimeră, cu etilenimină, studiul fiind bazat pe teoria orbitalilor moleculari. Sînt calculate, cu ajutorul metodei CNDO/SW/2 energiile orbitalilor moleculari, sarcinile atomice totale și coeficienții orbitalilor moleculari ai atomilor ce iau parte la reacțiile de substituție. Studiul teoretic demonstrează că, din punct de vedere energetic, este favorizat mecanismul de substituție nongeminal. Studiul a fost completat de realizarea experimentală a 4 derivați de substituție testați în scopuri medicale.

The paper presents a theoretical study of the mechanism of substitution of the chlorine atoms from the cyclic trimer of phosphonitrile chloride, with etylenimine, the study being based on the theory of molecular orbitals. The energies of the molecular orbitals, the total atom loads and the coefficients of the molecular orbitals of the atoms taking part in the substitution reactions have been calculated, by means of the CNDO/SW/2 method. The theoretical study, demonstrating that from an energetical point of view the nongeminal substitution mechanism is enhanced, is completed by 4 substitution derivatives, experimentally achieved and tested for medical purposes.

В работе излагается теоретическое исследование механизма замещения хлорных атомов из циклических триме ов фосфонитрилхлоридов этиленимином, на основе теории смежных молекулярных орбиталей. Методом CNDO(SW)2 вычислены энергии смежных молекулярных орбиталей, общие атомные заряды и коэффициенты смежных молекулярных орбиталей, вовлеченных в реакции замещения. Теоретическое исследование показывает, что с энергетической точки зрения имеет предпочтение механизм непарного замещения. Исследование дополнено получением четырех производных замещения, испытанных в медицинских целях.

Hexaclorciclofosfazatriena ($N_3P_3Cl_6$) reacționează cu etilenimina dînd produse de substituție totală sau parțială, posibil a fi utilizate în diferite domenii.

Lucrarea a avut drept scop stabilirea teoretică a naturii mecanismului de substituție (geminal sau nongeminal) și sintetizarea unor substanțe capabile a fi utilizate la obținerea unui vaccin folosit în tratamentul împotriva leucemiei bovine.

Într-o lucrare anterioară [1], s-a aplicat teoria orbitalilor moleculari de frontieră în vederea stabilirii mecanismului geminal sau nongeminal privind reacția dintre clorura de fosfonitril $N_3P_3Cl_6$ și amoniac.

Calculul energiilor orbitalilor moleculari de frontieră HOMO (orbitalul molecular dublu ocupat, cu energia cea mai ridicată) și LUMO (orbitalul molecular vacant cu energia cea mai joasă), al sarcinilor atomice totale și al coeficienților orbitalilor atomici aparținînd atomilor implicați în reacție s-a realizat cu ajutorul metodei CNDO/SW [2].

Rezultatele teoretice obținute au condus la concluzia că substituția atomilor de clor prin grupări aminice are loc preferențial după un mecanism nongeminal.

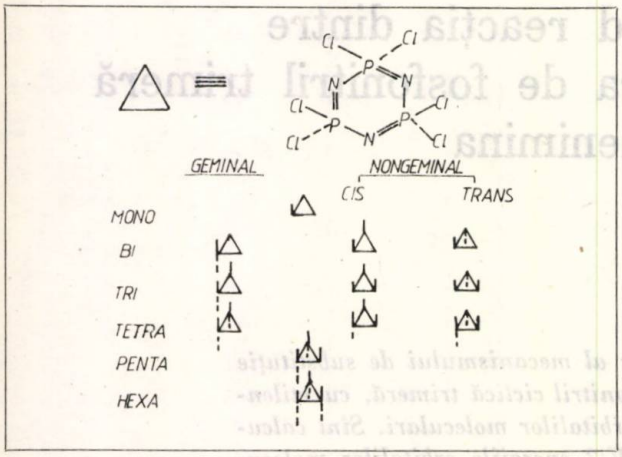
S-a stabilit că reacția de substituție a primului atom de clor printr-o grupare aminică este HOMO, controlată în raport cu amoniacul, și LUMO, controlată în raport cu clorura de fosfonitril.

Substituția celui de-al doilea atom de clor, situat în poziția nongeminală din aminoclorura de fosfonitril, printr-o grupare aminică este, de asemenea, HOMO, controlată în raport cu amoniacul și LUMO, controlată în raport cu aminoclorura de fosfonitril.

Teoretic, reacția de substituție dintre clorura de fosfonitril și etilenimina poate decurge conform cu

Ing. IOAN DAN POPESCU, Institutul de cercetări, textile – București.
Prof. dr. doc, ing. TUDOR D. IONESCU, Institutul politehnic—București. Facultatea de tehnologie chimică,
Dr. chim. GHEORGHE SURPĂTEANU, Institutul politehnic — Iași, Facultatea de tehnologie chimică.
Chim. MIRCEA CONSTANTINESCU, Centrul de calcul al Universității „Al. I. Cuza" – Iași.

două mecanisme de reacție, unul geminal și altul nongeminal:



În scopul aplicării teoriei orbitalilor moleculari de frontieră [3—6] la studiul reacției menționate, s-au calculat energiile orbitalilor moleculari de frontieră, sarcinile atomice totale și coeficienții orbitalilor atomici ai atomilor implicați în substituție. Calculele s-au efectuat conform metodei CNDO/SW [2] cu un computer Felix C-256.

Geometria moleculei de clorură de fosfonitril conform datelor din literatură [7] este prezentată în figura 1.

Se menționează faptul că ciclul fosfazenic este plan, iar legăturile P—Cl asupra cărora se efectuează atacul atomului de azot din etilenimină prin intermediul orbitalului p_z s-au situat pe una dintre axele de coordonate x, y, z, în vederea facilitării interacțiunilor orbital-legătură. Molecula de etilenimină are geometria descrisă în figura 2 [8].

Perechea de electroni neparticipanți ai azotului ocupă un orbital vacant p_z.

În molecula de etileniminoclorură de fosfonitril s-a păstrat geometria moleculei de clorură de fosfonitril și a etileniminei (fig. 3).

În figurile 1 și 3 sînt redate și valorile sarcinilor atomice totale calculate.

În clorura de fosfonitril, atomul de azot ciclic este încărcat negativ, și un atac nucleofil asupra acestuia este exclus.

Atacul cel mai probabil pe care îl poate efectua atomul de azot din etilenimină este asupra legăturii P—Cl. Un atac al azotului prin partea opusă clorului apare mai puțin probabil din considerente sterice.

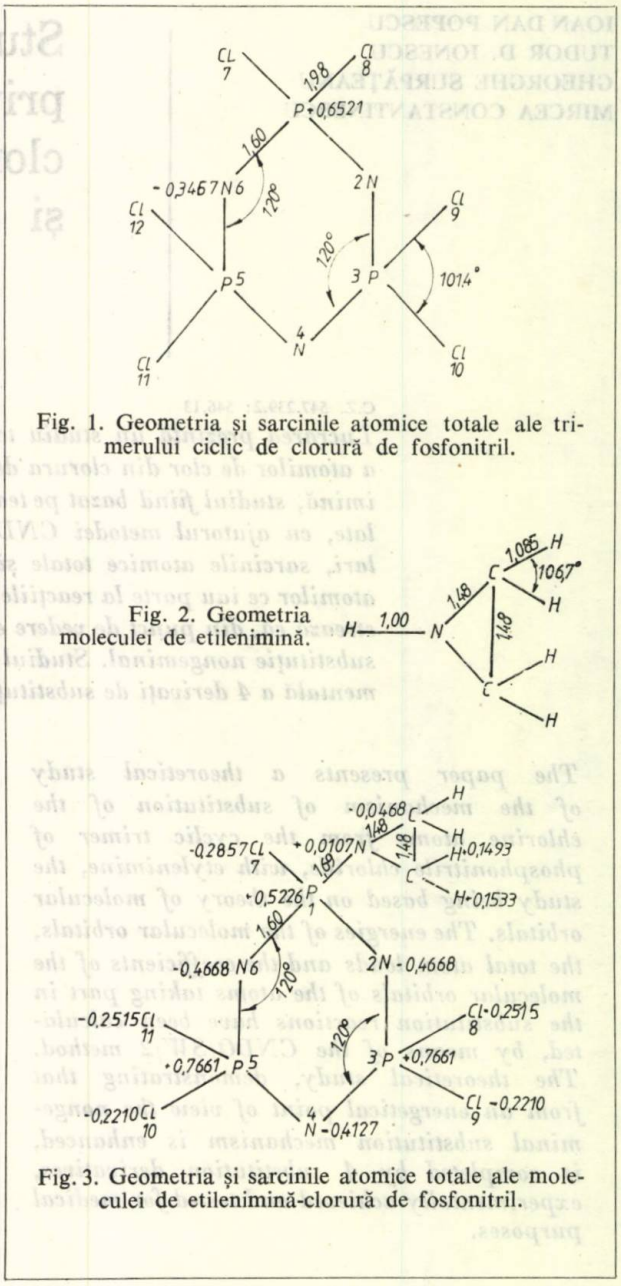


Fig. 1. Geometria și sarcinile atomice totale ale trimerului ciclic de clorură de fosfonitril.

Fig. 2. Geometria moleculei de etilenimină.

Fig. 3. Geometria și sarcinile atomice totale ale moleculei de etilenimină-clorură de fosfonitril.

În etileniminoclorura de fosfonitril, atomul de fosfor legat de azotul exociclic are o sarcină pozitivă mai scăzută decît atomii de fosfor din pozițiile 3 și 5, deci acești atomi sînt mai susceptibili la un atac din partea unui agent de reacție nucleofil. Pe baza diferențelor de sarcină pozitivă se poate pre-

Tabelul 1

Compusul	Orbitalii	Coeficienții orbitalilor atomici				Energiile orbitale, eV
		1	7	3	9	
$N_3P_3Cl_6$	HOMO	+ 0,1127	+ 0,1395	—	—	— 12,36852
	LUMO	— 0,1078	— 0,2975	—	—	— 5,66505
HN(CH$_2$)$_2$	HOMO	Npz				
	N HOMO	+ 0,0217				— 11,66666
	LUMO	+ 0,5163				— 2,81804
$N_3P_3Cl_5N(CH_2)_2$	HOMO	+ 0,040	— 0,2476	+ 0,0887	— 0,1710	— 10,73725
	LUMO	0	0	+ 0,0010	+ 0,0048	— 5,40089
	N LUMO	+ 0,0517	— 0,0098			— 5,00555

supune că un mecanism nongeminal este mai favorizat.

În tabelul 1 sînt redate valorile coeficienților orbitalilor atomici ai atomilor P, Cl, N din clorura de fosfonitril, din etileniminoclorură de fosfonitril și, respectiv, etilenimină, corespunzători orbitalilor moleculari de frontieră, precum și energiile acestora.

S-a presupus că atomul de azot atacă cel mai probabil legătura P—Cl prin intermediul orbitalului p_z.

O analiză atentă a valorilor și semnelor coeficienților orbitalilor atomici prezentați în tabelul 1 permite construirea unor diagrame de corelare orbitală.

În cazul atacului azotului asupra legăturii P—Cl din clorura de fosfonitril se pot construi diagramele de corelare reprezentate în figura 4.

Dintre interacțiunile reprezentate, permisă din punct de vedere orbital este interacțiunea 4*b* dintre orbitalul LUMO al etileniminei prin intermediul orbitalului p_z al azotului cu orbitalul HOMO al clorurii de fosfonitril, prin intermediul orbitalului de legătură P—Cl.

Reacția dintre etilenimină și clorură de fosfonitril apare a fi deci LUMO, controlată în raport cu etilenimina, și HOMO, controlată în raport cu clorura de fosfonitril.

În cazul atacului atomului de azot din etilenimină asupra legăturilor $P_1—Cl_7$ și $P_3—Cl_9$ din etileniminoclorura de fosfonitril se pot construi, în baza datelor prezentate în tabelul 1, patru diagrame de interacțiune (fig. 5).

Date fiind valorile nule ale unor coeficienți ai orbitalilor atomici din orbitalii moleculari de frontieră HOMO și LUMO, s-a recurs la valorile acestor coeficienți din orbitalii moleculari N HOMO (orbitalul ocupat, imediat următor orbitalului HOMO) și N LUMO (orbitalul vacant, imediat următor orbitalului LUMO).

Dintre cele patru diagrame prezentate în figura 5, permisă din punct de vedere orbital este diagrama *b*, care implică interacțiuni între orbitali de același

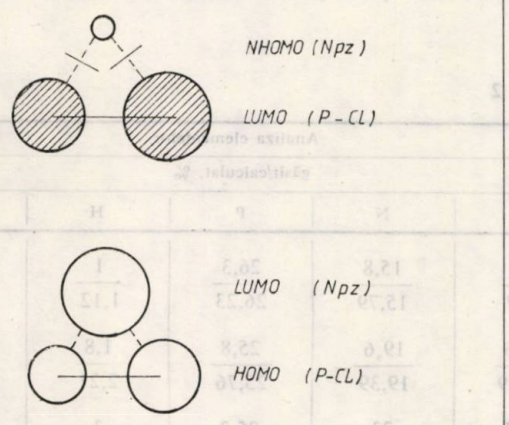


Fig. 4. Semnele coeficienților orbitalilor atomici și interacțiunile orbitalilor moleculari de frontieră:
a) Interacțiunile N HOMO etilenimimă LUMO clorură de fosfonitril.
b) Interacțiunile LUMO etilenimină — HOMO clorură de fosfonitril.
unde: 0 + ⊜ —

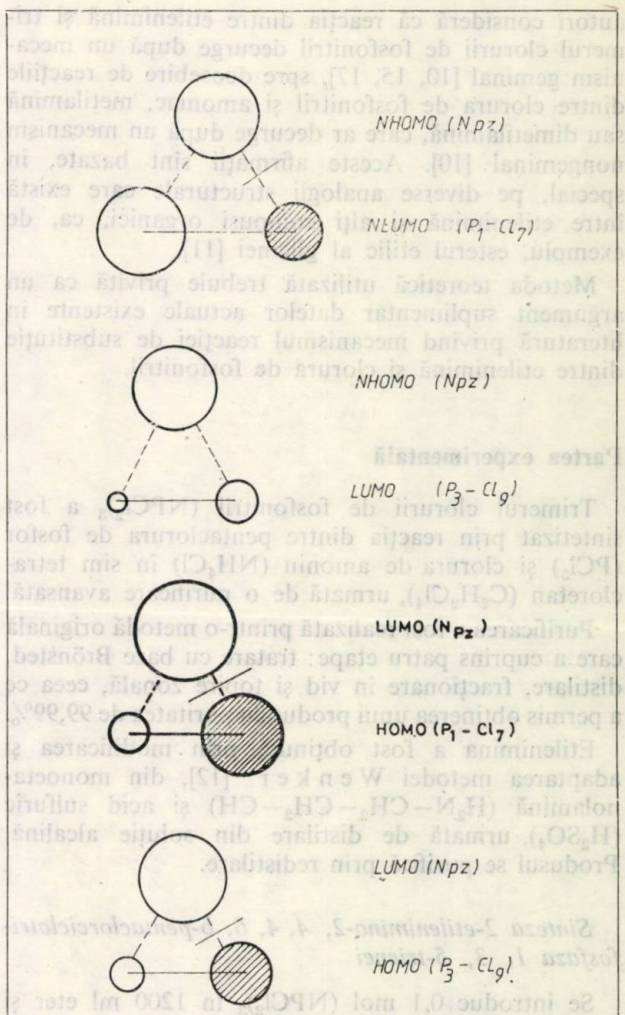


Fig. 5. Semnele coeficienților orbitalilor atomici și interacțiunile orbitalilor moleculari de frontieră:
a) Interacțiunile N HOMO etilenimină — N LUMO ($P_1—Cl_9$) etileniminoclorură de fosfonitril.
b) Interacțiunile N HOMO etilenimină — LUMO ($P_3—Cl_9$) etileniminoclorură de fosfonitril.
c) Interacțiunile LUMO etilenimină — HOMO ($P_1—Cl_7$) etileniminoclorură de fosfonitril.
d) Interacțiunile LUMO etilenimină — HOMO ($P_3—Cl_9$) etileniminoclorură de fosfonitril.

semn. Celelalte diagrame implică și interacțiuni de nelegătură, mai puțin probabile din punct de vedere energetic.

Deci, în reacția dintre etilenimină și etileniminoclorură de fosfonitril pare a fi favorizată substituția atomului de clor din poziția 9.

Această diagramă sugerează un mecanism de substituție nongeminal. Posibilitatea existenței unui mecanism geminal este eliminată de intervenția factorilor orbitali.

Se amintește faptul că factorii orbitali sînt hotărîtori în condițiile în care factorii sterici și electronici sînt complementari acestora. În reacția analizată factorul steric va favoriza mecanismul nongeminal.

Factorul electronic, sarcina pozitivă de pe atomul de fosfor P_3, este mai mare decît sarcina de pe atomul P_1, ceea ce favorizează, de asemenea, mecanismul nongeminal.

În literatura de specialitate există referiri privind mecanismul acestei reacții de substituție [9]. Unii

autori consideră că reacția dintre etilenimină și trimerul clorurii de fosfonitril decurge după un mecanism geminal [10, 15, 17], spre deosebire de reacțiile dintre clorura de fosfonitril și amoniac, metilamină sau dimetilamină, care ar decurge după un mecanism nongeminal [10]. Aceste afirmații sînt bazate, în special, pe diverse analogii structurale care există între etilenimină și alți compuși organici, ca, de exemplu, esterul etilic al glicinei [11].

Metoda teoretică utilizată trebuie privită ca un argument suplimentar datelor actuale existente în literatură privind mecanismul reacției de substituție dintre etilenimină și clorura de fosfonitril.

Partea experimentală

Trimerul clorurii de fosfonitril $(NPCl_2)_3$ a fost sintetizat prin reacția dintre pentaclorura de fosfor (PCl_5) și clorura de amoniu (NH_4Cl) în sim tetracloretan ($C_2H_2Cl_4$), urmată de o purificare avansată.

Purificarea a fost realizată printr-o metodă originală care a cuprins patru etape: tratare cu baze Brönsted, distilare, fracționare în vid și topire zonală, ceea ce a permis obținerea unui produs cu puritatea de 99,99%.

Etilenimina a fost obținută prin modificarea și adaptarea metodei W e n k e r [12], din monoetanolamină ($H_2N-CH_2-CH_2-CH$) și acid sulfuric (H_2SO_4), urmată de distilare din soluție alcalină. Produsul se purifică prin redistilare.

Sinteza 2-etilenimino-2, 4, 4, 6, 6-pentaclorciclotrifosfaza 1, 3, 5-trienei

Se introduc 0,1 mol $(NPCl_2)_3$ în 1200 ml eter și se răcește amestecul la −30°C. Sub agitare continuă, se adaugă 0,1 mol $HN(CH_2)_2$ și 0,1 mol $N(C_2H_5)_3$, în 250 ml eter, în timp de 60 min. Se continuă agitarea la −30°C, timp de 5 ore. Produsul de reacție se filtrează pentru îndepărtarea clorhidratului de trietanolamină, iar soluția se concentrează sub vid la 20°C.

Produsul $N_3P_3Cl_5N(CH_2)_2$ se purifică prin recristalizare din hexan.

Sinteza 2,4-bisetilenimino-2, 4, 6, 6-tetraclorciclotrifosfaza 1,3,5-trienei

Se dizolvă 0,1 mol $(NPCl_2)_3$ în 150 ml toluen uscat, peste care se picură, timp de 90 min, o soluție conținînd 0,2 mol $HN(CH_2)_2$ și 0,2 mol $N(C_2H_5)_3$ în 150 ml toluen, la temperatura de 36°C.

Se continuă agitarea timp de 12 ore, la temperatura camerei, după care se îndepărtează prin filtrare $N(C_2H_5)_3$. HCl. Filtratul se concentrează sub un vid de 2 mm Hg, la temperatura de 20°C. Produsul obținut se purifică prin recristalizare din 60 ml hexan.

Sinteza 2,4,6,-trietilenimino-2,4,6,-triclorciclofosfaza 1,3,5-trienei

Se picură, timp de 5 ore, o soluție de 0,6 mol $HN(C_2H_4)_2$ și 0,6 mol $N(C_2H_5)_3$ în 200 ml eter, peste 0,2 mol $(NPCl_2)_3$, în 400 ml eter. Se continuă agitarea la temperatura camerei timp de 12 ore, după care se îndepărtează prin filtrare $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ format.

Soluția se concentrează în vid și se recristalizează din 200 ml etanol. Produsul se extrage în șase porții a 200 ml eter. Se filtrează și se evaporă eterul sub vid. Produsul se purifică prin recristalizare din 200 ml CCl_4.

Sinteza hexakis(etilenimino)-ciclofosfaza-1,3,5-trienei

Peste o soluție de 4,8 mol NaOH, în 500 ml apă răcită la 10°C, se adaugă 2,6 mol $HN(CH_2)_2$ în 100 ml benzen. Peste amestecul obținut, răcit la 0−5°C, se introduc 0,4 mol $(NPCl_2)_3$ fin mojarată. Amestecul de reacție se încălzește la 70−72°C și se agită timp de 4 ore, după care se răcește la 10−15°C și se filtrează. Produsul obținut se filtrează și se recristalizează din CCl_4.

Derivații aziridinici sintetizați au fost testați în vederea obținerii unui vaccin utilizat în protecția specifică împotriva infectării bovinelor cu virus de leucemie, realizîndu-se un vaccin românesc original BL−VACC−RO [13], care a fost testat cu bune rezultate pe viței Holstein-Frize [14].

Tabelul 2

Nr. crt.	Formula produsului	Punct topire, °/C	Analiza elementelor găsit/calculat, %				
			C	N	P	H	Cl
1	$N_3P_3Cl_5N(CH_2)_2$	71−72°C	6,6 / 6,77	15,8 / 15,79	26,3 / 26,23	1 / 1,12	50 / 50,07
2	$N_3P_3Cl_4[N(CH_2)_2]_2$	105−106°C	13,3 / 13,29	19,6 / 19,39	25,8 / 25,76	1,8 / 2,21	39,5 / 39,33
3	$N_3P_3Cl_3[N(CH_2)_2]_3$	172°C cu polimerizare	19,7 / 19,59	23 / 22,85	25,2 / 25,31	3 / 3,26	28,6 / 28,70
4	$N_3P_3[N(CH_2)_2]_6$	152−153°C	37,3 / 37,21	32,7 / 32,56	24,2 / 24,03	6 / 6,20	0 / 0

Tabelul 3

Grup	Frecvenţă, cm^{-1}	Observaţii
CH_2	3055—3070	
CH_2	2980—3000	Vibraţii caracteristice
—	1260—1320	etileniminei ciclice
CH_2	1150—1170	
PNP	1310—1320	
P = N	1210—1220	
PNP	873	Vibraţii caracteristice
—	780—785	trimerului fosfazenic
—	665—670	ciclic
—	602—610	
—	520—525	

Analiza produselor de reacţie

Produsele de reacţie au fost caracterizate prin analiza elementelor, analiză în IR şi prin determinarea punctului de topire. Rezultatele obţinute sînt inserate în tabelul 2.

Analiza în IR a produselor sintetizate a dovedit prezenţa atît a vibraţiilor caracteristice ciclului fosfazenic, cît şi a vibraţiilor atribuite ciclului etileniminei [18], date prezentate în tabelul 3.

Concluzii

Materialul a prezentat un studiu teoretic sistematic asupra mecanismului de substituţie a atomilor de clor din clorura de fosfonitril trimeră ciclică cu etilenimină şi a sintezei unor derivaţi parţial sau total substituiţi.

Pentru efectuarea studiului mecanismului de reacţie s-a apelat la teoria orbitalilor moleculari de frontieră, calculîndu-se energiile orbitalilor moleculari de frontieră, sarcinile atomice totale şi coeficienţii orbitalilor atomici ai atomilor implicaţi în reacţiile de substituţie.

Studiul a arătat faptul că mecanismul cel mai favorizat este mecanismul nongeminal, spre deosebire de datele din literatură, care indică, pe baza unor analogii structurale, un mecanism geminal [10, 15, 17].

În partea experimentală au fost sintetizate o serie de produse de substituţie care au fost utilizate la obţinerea unui vaccin folosit în tratamentul împotriva leucemiei bovine.

Bibliografie

1. IONESCU, T. D., POPESCU, I. D., ZAHARIA, A., SURPĂŢEANU, G. CONSTANTINESCU, M., Rev. Chim. 34, nr. 2, 1983, p. 126
2. SIDAL, J. M., WHITEHEAD, M. A., Teoret. Chim. Acta 11, 1968, p. 220
3. FUKUI, K., Theory of Orientation and Stereoselection Springer-Verlag Berlin, 1976
4. FLEMING, J., Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Ed. John Wiley, London, 1976
5. KLOPMAN, G., Chemical Reactivity and Reaction Paths, Ed. John Wiley, New York, 1974.
6. ANH, N. T., Les rigles de Woodward Hoffman, Ed. Science, Paris, 1970.
7. ALCOCK, H. R., Heteroatom Ring Systems and Polymers, Ed. Academic Press, New York, 1967.
8. TURNER, T. E., FIEHN, V. C., RENDRICK, W. M., J. Chem. Phys. 23, 1966, p. 1959.
9. DERMER, O. C., HAM G. E., Ethylenimine and other aziridines, Ed. Academic Press, New York, 1969.
10. KOBAYASHI, I., CHASIN, L. A., CLAPP. L. B., Inorg. Chem, 2, 1963, p. 212.
11. KROPACEVA, A. A., KASHNIKOVA, N. M., Zh. Obsheh. Kim., 35, 1965, p. 2229.
12. WENKER, H., J. Am. Chem. Soc., 57, 1935, p. 2328.
13. * * * Brevet R.S.R. 86562, 1979.
14. PĂTRAŞCU, I. V., COMAN, S., SANDU, I., STIUBE, P., MUNTEANU, I., IONESCU, M., POPESCU, I. D., MIHĂILESCU, D., Rev. Roum. Med. Virol., 31, nr. 2, 1980, p. 95.
15. KROPACEVA, A. A., MUHINA, L. E., Zh. Obshch. Khim., 31, 1961, p. 2274.
16. OTTMAN, G., AGALIGIAN, H., HOOKS, H., VICKERS, G. D., KOBER, E., ROTZ, R., Inorg. Chem., 3, 1964, p. 753.
17. RATZ, R., KOBER, E., GRUNDMANN, C., OTTOMANN, G., Inorg. Chem., 3, 1964 p. 757.
18. MITCHELL, R. W., BURR, J. C., NERRIT, J. A., Spectrochim. Acta, 23A, 1967, p. 195.

Intrat în redacţie: 12.I.1982.

recenzii

D. CEAUŞESCU: **Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică.** Ed. tehnică, Bucureşti 1982, 339 pag.

Dezvoltarea explozivă a ştiinţelor naturale şi a industriei implică soluţionarea unui număr tot mai mare de probleme, din ce în ce mai complexe, de chimie analitică. Standardele ridicate cer o cunoaştere şi o înţelegere aprofundată a chimiei proceselor pe care se bazează metodele analitice. Ca urmare, apariţia acestei cărţi este salutară, aducînd un aport deosebit la aplicarea statisticii matematice în chimia analitică, adresîndu-se chimiştilor şi inginerilor chimişti din toate categoriile de laboratoare, cercetătorilor şi studenţilor de la facultăţile de profil chimic. Bazele teoretice şi realizarea experimentală sînt exemplificate prin numeroase aplicaţii din domenii variate ale cercetării şi practicii industriale actuale. Bazată pe o amplă documentare, lucrarea este o sinteză teoretică şi practică a principalelor metode de calcul în chimia analitică.

În prima parte a lucrării se face o trecere în revistă a principalelor noţiuni privind variabilele aleatorii, erori, exactitate şi precizie, repartiţii de frecvenţă. Partea a doua se referă la estimarea parametrilor: selecţii, calculul mediu, dispersie, abateri-standard, coeficienţi de variaţie, domeniul de împrăştiere a rezultatelor chimico-analitice, intervale de încredere în jurul mediilor de selecţie, numărul minim de determinări ce permit obţinerea de precizii dorite, compararea mediilor şi dispersiilor (mai multor analişti, laboratoare, metode), analiza secvenţială.

Partea a treia se referă la analiza dispersională. Aceasta se aplică la stabilirea erorilor aferente diferitelor faze ale unei metode de analiză, la compararea mai multor medii, la compararea rezultatelor a doi factori ce acţionează concomitent.

Partea a patra tratează legătura dintre variabilele: corelaţia şi regresia. Ea se aplică la stabilirea dreptelor de etalonare şi de obţinere a concentraţiilor necunoscute dotate cu intervalul respectiv de încredere. Regresia liniară multiplă se aplică la analiza unor amestecuri.

Partea a cincea se referă la optimizarea metodelor de analiză. Se utilizează experienţe factoriale pentru stabilirea cantităţilor optime de reactivi analitici (metode aproximative), perfectîndu-se optimizarea prin trecerea la exploatarea unei suprafeţe de răspuns, rezultatele obţinute fiind găsite prin varierea factorilor de-a lungul liniei de cea mai mare pantă.

Ultima parte, a şasea, se referă la supravegherea statistică continuă a laboratoarelor chimico-analitice, interpretarea şi exploatarea rezultatelor, precum şi la alcătuirea diagramelor de control pentru exactitate şi precizie.

Pentru majoritatea relaţiilor formulate s-au expus şi demonstraţiile corespunzătoare, uşurînd înţelegerea şi aplicarea teoriei prezentate în mod creator, şi nu mecanic. Cele douăzeci de tabele de la sfîrşitul cărţii uşurează mult calculele, făcînd posibilă o interpretare rapidă şi exactă a rezultatelor. I. FOTA

MARIA ZAHARESCU
ANDREI WOHL
MARIA SUZANA MIHAIU
ELENA LIVADARU
ANA TRUȚĂ
VIORICA LEAHU

Relații între constituenții mineralogici din produsele titanifere și extracția acidă a compușilor de fier din aceste produse.

II. Relații între structura și calitatea „rutilului sintetic" obținut într-un cuptor micropilot

C.Z. 661.882.2

S-au analizat, prin difractometrie cu raze X, șapte șarje obținute într-un cuptor micropilot de calcinare reducătoare, după care, probe luate din șarjele respective au fost supuse unor lesieri în condiții diferite, în vederea extracției fierului. Se discută corelația dintre rezultatele difractometrice și cele ale lesierilor și se trag concluzii, recomandîndu-se îmbunătățirea condițiilor de calcinare și perfecționarea metodelor de analiză.

Seven batches obtained in a micropilot reducing burning kiln were analysed by X-ray diffractometry and then samples from the respective batches were subjected to leaching, under different conditions with a view to extract iron. The correlation between the diffractometric results and those from the leaching is discussed and conclusions are drawn, suggesting the improvement of the calcination conditions as well as of the analysis methods.

С помощью диффрактометрии рентгеновскими лучами было анализировано 7 партий, полученных в микропилотной печи восстановительного кальцинирования. Пробы, взятые из этих партий были обработаны щелочью в разных условиях для извелечения железа. Обсуждается корреляция между диффрактометрическими результатами и результатами выщелачивания, делаются выводы и рекомендуются улучшение условий кальцинирования и усовершенствование методов анализа.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că există o strînsă corelație între structura produselor titanifere, determinabilă prin difractometrie cu raze X și extractibilitatea fierului din aceste produse cu ajutorul acizilor.

Tema prezentului articol constă în extinderea acestei corelații pe produse titanifere obținute prin calcinare reducătoare într-un cuptor micropilot. Produsele obținute în micropilot au fost supuse extracției acide (lesieri) în laborator, în condițiile prezentate în continuare:

Calcinările reducătoare din micropilot

Prin calcinările reducătoare efectuate s-a urmărit reducerea fierului conținut în ilmenit sub formă de oxizi, la starea de oxidare II sau, eventual, chiar la Fe^0 (elementar). Reducerea are loc prin acțiunea combinată asupra F_2O_3 și Fe_3O_4 (din șarjă) a CO și a cărbunelui (solid). În acest scop, concentratul ilmenitic *Ch.* s-a amestecat cu cocsul (ambii sub formă de pulbere sub 0,08 mm), în raportul 5:1 și s-a peletizat, pe taler, cu o soluție de silicat de sodiu cu gr. sp. = 1,14. După uscare în aer, peletele au fost suficient de întărite spre a putea fi încărcate în cuptorul de calcinare. În cele ce urmează, aceste pelete vor fi notate cu simbolul *Pel-Ch.* Concentrația CO în atmosfera de reacție a fost asigurată — în afară de oxidarea prafului de cocs din pelete — și prin trecerea prin pelete a gazelor provenite din arderea (incompletă) a unui strat de cocs din afara peletelor.

Temperaturile și duratele aproximative de calcinare reducătoare a șarjelor menționate în acest referat sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

CONDIȚIILE DE CALCINARE REDUCĂTOARE A ȘARJELOR OBȚINUTE ÎN CUPTORUL MICROPILOT

Simbolul șarjei rezultate	Temperatura, °C	Durata, h	Observații
Șarja nr. 3	900—1100	2	Cuptorul a fost adus
Șarja nr. 5	1050	1	la temperatura de
Șarja nr. 6	1050	1	reacție înainte de
Șarja nr. 9	900—1050	1	încărcarea peletelor
Șarja nr. 18	900—1100	1	(de ilmenit + cocs
Șarja nr. 21	900—1150	1	pulbere)

Dr. chim. MARIA ZAHARESCU, chim. ANDREI WOHL, chim. MARIA SUZANA MIHAIU și tehn. VIORICA LEAHU, ICECHIM, Centrul de chimie fizică — București.
Ing. ELENA LIVADARU și subing. ANA TRUȚĂ, Centrul de cercetări — Rîmnicu-Vîlcea.

Tabelul 2

DATELE DE DIFRACȚIE CU RAZE X ALE UNOR PROBE DIN CUPTORUL MICROPILOT

Pel. Ch. (pelete netrat.)			Șarja nr. 3			Șarja nr.5			Șarja nr. 6		
dÅ	I%	apart.	dÅ	I%	apart.	dÅ	I%	apart.	dÅ	I%	apart.
						4,83	20	P			
3,70	34	I	3,72	42	I	3,69	37	I	3,72	12	I
3,65	17	H	3,67	10	H						
						3,46	36	P			
3,22	12	R	3,23	13	R	3,22	12	R	3,20	4	R
2,73	100	I	2,73	100	I	2,73	100	I	2,74	100	I
2,69	24	H	2,69	25	H	2,67	18	H	2,70	6	H
2,53	47	I	2,54	50	I	2,52	31	I	2,53	17	I
2,50	21	H	2,51	20	H	2,51	18	H	2,51	13	H
						2,43	4	P			
						2,39	3	P			
2,23	24	I	2,23	24	I	2,22	10	I	2,23	10	I
			2,20	20	H						
						2,18	4	P			
						2,01	12	Fe^0			
						1,97	6	P			
1,86	22	I	1,86	27	I	1,86	50	I	1,86	10	I
1,72	31	I	1,72	37	I	1,72	16	I	1,72	15	I
1,69	17	H									
1,63	8	I	1,63	8	I	1,62	11	I			
			1,50	20	I				1,50	4	I
			1,47	22	I						

Șarja nr. 9			Șarja nr. 18			Șarja nr. 21		
dÅ	I%	apart.	dÅ	I%	apart.	dÅ	I%	apart.
4,9082	7	P B	4,86	15	P B			
3,7285	35	I	3,69	45	I	3,72	45	I
3,6818	8	H						
3,4946	8	P B	3,47	26	P B			
3,2450	15	R	3,22	37	R	3,24	12	R
2,7473	100	I	2,73	100	I	2,74	100	I
2,7103	10	H	2,68	27	H	2,71	5	H
2,5363	51	I	2,53	73	I	2,54	50	I
2,5119	5	H	2,50	37	H			
2,4846	7	R	2,47	17	R			
2,2333	24	I	2,23	27	I	2,23	11	I
2,0209	34	Fe°	2,01	37	Fe^0	2,02	16	Fe°
1,8655	24	I	1,86	45	I	1,86	19	I

I = ilmenit; H = hematit; R = rutil; P = pseudobrookit; Fe^0 = fier metalic

Lucrări experimentale

Lucrările de laborator au urmărit mai întîi caracterizarea produselor titanifere respective prin determinarea modificărilor structurale ale probelor de ilmenit, survenite în procesul de calcinare reducătoare, urmărite prin difracție de raze X. Au urmat leșierile (extracțiile) acide ale fierului și analizele chimice ale produselor obținute.

Caracterizări prin difractometrie cu raze X

Aparatura de lucru și metoda folosită sînt descrise în [1].

Rezultatele găsite sînt trecute în tabelul 2.

Experiențele de leșiere

Toate leșierile au fost efectuate prin fierberea sub reflux a probelor aduse prin triturare la finețea de sub 0,75 mm. Pentru leșierile standard s-a folosit H_2SO_4 n/l, la o fierbere de o oră, iar pentru celelalte leșieri s-a utilizat HCl azeotrop: raporturile acid: produs titanifer, cît și duratele de leșiere reies din tabelul 3, precum și din figurile 1 și 2.

Explicații la tabelul 3 și la figurile 1—2

Semnificațiile denumirilor folosite sînt aceleași din [1], adică:

$r_{T/F} = \frac{\%\,TiO_2}{\%Fe}$ în produsul solid respectiv;

gr. def. (grad de deferizare) = fracțiunea procentuală de Fe îndepărtată prin leșiere din cantitatea de Fe introdusă inițial (pentru leșiere);

$\Delta\,TiO_2$ (pierderi de TiO_2 la leșiere) = fracțiunea procentuală de TiO_2 solubilizată la leșiere, din cantitatea de TiO_2 introdusă inițial;

r_1 (raport de leșiere) = $\frac{\text{echivalent-grame acid}}{\text{atom-grame Fe}}$ introduse la leșiere;

L : S = cm^3 acid : grame produs solid introduse pentru leșiere.

Tabelul 3

REZULTATELE LEŞIERILOR UNOR PRODUSE TITANIFERE CALCINATE REDUCĂTOR ÎN CUPTORUL MICROPILOT

Nr. crt.	Proba supusă leşierii				Leşierea efectuată	Produsul leşierii					
	Simbolul	Compoziţia, %				Simbolul	Compoziţia, %				
		Fe	TiO_2	$r_{T/F}$			Fe	TiO_2	$r_{T/F}$	gr def.	TiO_2
1	Pel. Ch.	30,2	36,5	1,21	Leşiere standard L:S = 33,3 r_1 = 6,16	Pel. Ch.—R	33,4	42,3	1,27	5,96	1,30
					Leşiere cu HCl azeo L:S = 3 r_1 = 3,38 Timp = 4 ore	Pel. Ch.—AR	27,7	50,7	1,83	37,9	6,0
					Leşiere cu HCl azeo L:S = 3 r_1 = 3,38 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—BR	25,4	55,9	2,20	46,7	3,0
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,3 r_1 = 3,72 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—CR	24,9	55,0	2,21	47,7	4,4
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,6 r_1 = 4,05 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—DR	23,1	51,5	2,23	48,7	5,5
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 4,0 r_1 = 4,50 Timp = 2 ore	Pel. Ch.—ER	26,3	50,8	1,93	44,0	10,4
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 5,0 r_1 = 5,63 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—FR	23,7	51,1	2,16	51,0	12,6
2	Şarja nr. 3	30,9	37,4	1,21	Leşiere standard L:S = 33,3 r_1 = 6,02	Pel. Ch.—R	33,4	43,5	1,30	8,2	1,2
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,0 r_1 = 3,30 Timp = 2 ore	Pel. Ch.—AR	27,2	50,9	1,87	39,8	6,9
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3 r_1 = 3,30 Timp = 4 ore	Pel. Ch.—BR	26,9	52,5	1,95	41,7	5,9
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,0 r_1 = 3,30 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—CR	24,2	54,45	2,25	47,9	3,2
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,3 r_1 = 3,63 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—DR	24,0	55,0	2,29	49,5	4,2
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,6 r_1 = 3,96 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—ER	23,4	55,3	2,36	51,5	4,9
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 5,0 r_1 = 5,50 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—FR	20,8	55,3	2,66	57,6	6,8
3	Şarja nr. 5	35,2	42,6	1,21	Leşiere standard L:S = 33,3 r_1 = 5,29	Pel. Ch.—R	27,2	46,3	1,70	29,0	1,0
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,0 r_1 = 2,90 Timp = 2 ore	Pel. Ch.—AR	25,7	53,9	2,10	45,2	3,9
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,0 r_1 = 2,90 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—BR	18,9	63,0	3,33	63,8	0,4
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,3 r_1 = 3,19 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—CR	18,1	65,7	3,62	66,8	0,63
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,6 r_1 = 3,48 Timp = 8 ore	Pel. Ch—DR	6,85	75,0	10,95	89,0	0,8
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 4,0 r_1 = 3,86 Timp = 2 ore	Pel. Ch.—ER	25,4	50,5	1,99	42,9	6,25
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 5,0 r_1 = 4,83 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—FR	4,58	85,1	18,6	93,6	61,69
4	Şarja nr. 6	34,0	41,1	1,21	Leşiere L:S = 33,3 r_1 = 5,47	Pel. Ch.—R	27,0	44,55	1,65	27,5	1,0
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,0 r_1 = 3,0 Timp = 2 ore	Pel. Ch.—AR	25,8	51,6	2,00	42,6	5,0
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,3 r_1 = 3,3 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—BR	18,5	65,3	3,53	66,0	0,7
					Leşiere cu HCl azeotrop L:S = 3,6 r_1 = 3,6 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—CR	7,20	71,8	9,97	88,0	1,2

5	Şarja nr. 9	33,2	40,2	1,21	Leşiere standard L:S = 33,3 r_1 = 5,77	Pel. Ch.—R	26,9	48,0	1,73	30,73	0,95
					Leşiere cu HCl azeotrop L: S = 3,0 r_1 = 2,9 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—AR	17,8	63,0	3,54	66,0	0,37
6	Şarja nr. 18	32,3	39,03	1,21	Leşiere standard L:S = 33,3 r_1 = 5,77	Pel. Ch.—R	26,3	48,2	1,83	34,5	0,90
					Leşiere cu HCl azeotrop L: S = 3,0 r_1 = 2,9 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—AR	17,5	64,0	3,66	67,0	0,35
					Leşiere cu HCl azeotrop L: S = 3,3 r_1 = 3,19 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—BR	17,0	65,8	3,87	68,9	0,6
					Leşiere cu HCl azeotrop L: S = 3,6 r_1 = 3,48 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—CR	5,6	80,0	14,29	91,6	0,75
					Leşiere cu HCl azeotrop L: S = 5,0 r_1 = 4,83 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—DR	4,3	87,2	20,28	94,13	1,75
7	Şarja nr. 21	33,09	40,05	1,21	Leşiere standard L:S = 33,3 r_1 = 5,47	Pel. Ch.—R	27,0	46,5	1,72	30,35	1,0
					Leşiere cu HCl azeotrop L: S = 3,0 r_1 = 2,9 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—AR	18,1	64,0	3,54	65,95	0,39
					Leşiere cu HCl azeotrop L: S = 3,3 r_1 = 3,19 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—BR	17,9	65,0	3,63	66,87	0,60
					Leşiere cu HCl azeotrop L: S = 3,6 r_1 = 3,48 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—CR	6,6	75,8	11,45	89,51	0,75
					Leşiere cu HCl azeotrop L: S = 5,0 r_1 = 4,83 Timp = 8 ore	Pel. Ch.—DR	4,50	85,9	19,1	93,8	1,75

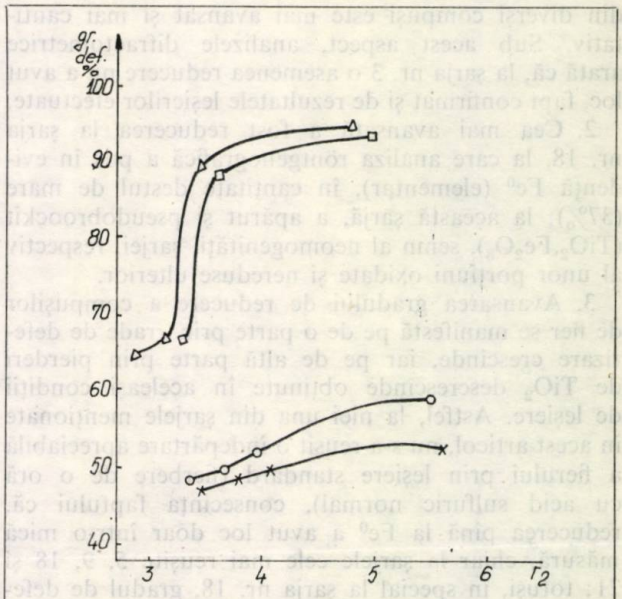


Fig. 1. Variaţia gradului de deferizare (gr. def.) cu raportul de leşiere (r_l) la unele probe titanifere calcinate reducător, în comparaţie cu peletele netratate.

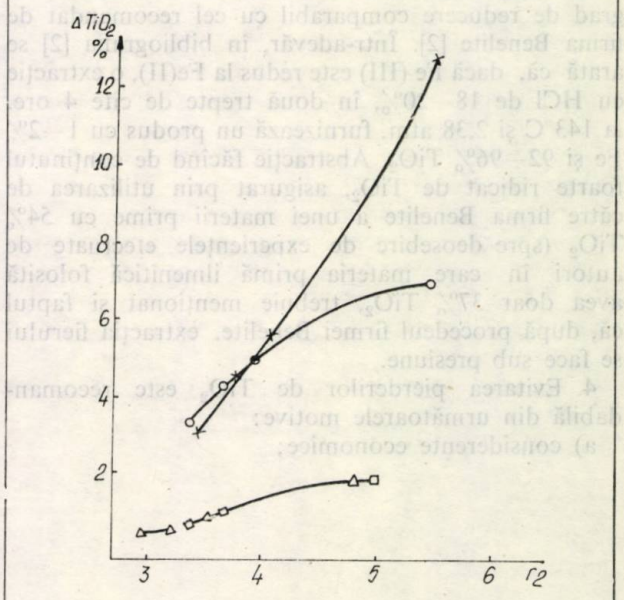


Fig. 2. Variaţia pierderilor de TiO_2 (TiO_2) cu raportul de leşiere (r_l) la unele probe titanifere calcinate reducător, în comparaţie cu peletele netratate: Δ — şarja nr. 5; O — şarja nr. 3; □ — şarja nr. 6; × — pelete netratate.

Admiţînd că, în cursul leşierilor nu s-a introdus TiO_2 şi că pierderile de TiO_2 sînt determinabile, ele datorîndu-se numai solibilizării TiO_2, un raţionament elementar duce la următoarea relaţie între $r_{T/F}$ şi gradul de deferizare:

$$r_{T/F}\,(100-\text{gr. def.}) = r^0_{T/F}\,(100-\Delta\,TiO_2)$$

unde s-a notat cu $r^0_{T/F}$ valoarea raportului $r_{T/F}$ în materialul iniţial, supus leşierii.

Discuţia rezultatelor

1. Calcinarea reducătoare poate fi considerată cu atît mai reuşită, cu cît gradul de reducere al fierului

din diverşi compuşi este mai avansat şi mai cantitativ. Sub acest aspect, analizele difractometrice arată că, la şarja nr. 3 o asemenea reducere nu a avut loc, fapt confirmat şi de rezultatele leşierilor efectuate.

2. Cea mai avansată a fost reducerea la şarja nr. 18, la care analiza röntgenografică a pus în evidenţă Fe^0 (elementar), în cantitate destul de mare (37%); la această şarjă, a apărut şi pseudobroockit ($TiO_2.Fe_2O_3$), semn al neomogenităţii şarjei, respectiv al unor porţiuni oxidate şi nereduse ulterior.

3. Avansarea gradului de reducere a compuşilor de fier se manifestă pe de o parte prin grade de deferizare crescînde, iar pe de altă parte prin pierderi de TiO_2 descrescînde obţinute în aceleaşi condiţii de leşiere. Astfel, la nici una din şarjele menţionate în acest articol, nu s-a reuşit o îndepărtare apreciabilă a fierului prin leşiere standard (fierbere de o oră cu acid sulfuric normal), consecinţa faptului că, reducerea pînă la Fe^0 a avut loc doar într-o mică măsură, chiar la şarjele cele mai reuşite 5, 9, 18 şi 21; totuşi, în special la şarja nr. 18, gradul de deferizare (deci şi raportul rT/F) prin leşiere standard este considerabil mai mare, decît la şarja nr. 3 (foarte puţin redusă), respectiv la peletele iniţiale. Se poate afirma că, la calcinările efectuate s-a realizat un grad de reducere comparabil cu cel recomandat de firma Benelite [2]. Într-adevăr, în bibliografia [2] se arată că, dacă Fe (III) este redus la Fe(II), o extracţie cu HCl de 18—20%, în două trepte de cîte 4 ore, la 143°C şi 2,38 atm, furnizează un produs cu 1—2% Fe şi 92—96% TiO_2. Abstracţie făcînd de conţinutul foarte ridicat de TiO_2, asigurat prin utilizarea de către firma Benelite a unei materii prime cu 54% TiO_2 (spre deosebire de experienţele efectuate de autori în care materia primă ilmenitică folosită avea doar 37% TiO_2, trebuie menţionat şi faptul că, după procedeul firmei Benelite, extracţia fierului se face sub presiune.

4. Evitarea pierderilor de TiO_2 este recomandabilă din următoarele motive:

a) considerente economice;

b) Ti solubilizat (probabil sub formă de $H_2[TiCl_6]$) are tendinţa de a hidroliza, cu separare de $TiO_2 \cdot nH_2O$, care îngreuiază filtrarea;

c) experienţele de laborator au demonstrat că prezenţa Ti^{4+} în soluţie împiedică dizolvarea compuşilor de Fe de către HCl [3].

Concluzii

Corelaţia dintre structura determinabilă prin difractometrie cu raze X şi extractibilitatea fierului cu acizi din produsele titanifere, dovedită prin lucrările din [1], s-a confirmat şi în cazul produselor titanifere calcinate reducător, în cuptorul micropilot.

Apare în mod evident că, dacă o fracţiune considerabilă a fierului nu a fost redusă la Fe^0, leşierea standard este foarte puţin eficientă. Dacă însă, prin calcinarea reducătoare, Fe(III) s-a redus la Fe(II), marea majoritate a fierului se poate îndepărta printr-o fierbere de 8 ore sub reflux cu HCl azeotrop. Este evident că din punct de vedere tehnic şi economic o asemenea metodă de leşiere pare destul de puţin avantajoasă.

Rezultă că prin procedeul experimentat, în cuptorul micropilot se poate realiza o reducere comparabilă cu cea obţinută prin procesul Benelite. Se impune continuarea lucrărilor în fază pilot pentru a se ajunge pe de o parte, la o funcţionare continuă, iar pe de altă parte la un grad de reducere mai avansat al oxizilor de fier.

Se apreciază că în condiţii pilot, în care respectarea parametrilor tehnologici se poate realiza în mod mai riguros, există premise pentru reducerea oxizilor de fier la Fe^0 în proporţie apropiată de valoarea teoretică şi deci o extracţie avansată a acestuia, prin dizolvare în acizi în condiţii mai puţin drastice.

Bibliografie

1. ZAHARESCU, M., WOHL, A., MIHAIU, M. S., TĂNASE, G. LEAHU, V., Rev. de Chimie 32, nr. 10, 1981, p. 965.
2. IAMMARTINO, N. R., Chem. Eng. **24**, mai 1976, p. 100—101
3. *** Brevet S.U.A. nr. 3.660.078 — 2 mai 1972 — Prioritate Japonia 8 februarie 1969.

Intrat în redacţie: 2.VII.1981

recenzii

* * * World Guide to Fertilizer Equipment. **Ghidul internaţional de utilaje pentru industria de îngrăşăminte.** Ediţia a 2-a. Ed. The British Sulphur Corporation Ltd, London England, 1977, 187 pag.

Publicaţia are scopul de a pune la dispoziţia unităţilor care se ocupă cu proiectarea şi construirea de instalaţii de îngrăşăminte chimice, precum şi a fabricaţiilor de îngrăşăminte informaţii privind furnizorii de echipamente specifice, destinate acestei industrii. Desigur, nu toate tipurile de echipamente ce intră în componenţa unei instalaţii de îngrăşăminte chimice sînt specifice acestui tip de fabricaţie. Totuşi, în general, chiar pentru echipamentele cu caracter universal, există în prezent pe plan mondial unii furnizori de tradiţie ai industriei de îngrăşăminte. Ghidul a fost întocmit pe baza chestionarelor transmise de editor firmelor furnizoare.

Pentru a facilita celor interesaţi procurarea de echipamente şi obţinerea de servicii specifice industriei de îngrăşăminte şi pentru o identificare cît mai uşoară, ghidul este împărţit în trei părţi, şi anume:

Partea I cuprinde un index în ordine alfabetică, după următoarele criterii: tipul de echipament, ţara şi compania furnizoare.

Partea a II-a cuprinde, în ordine alfabetică, pe ţări şi pe companii cu: adresele acestora precum şi detalii privind posibilităţile de comunicare directă cu companiile şi o descriere succintă a activităţii acestora. Partea a III-a cuprinde lista tuturor companiilor citate, în ordine alfabetică. Ghidul este un îndreptar util pentru proiectanţii din acest domeniu, antreprenori şi constructori, precum şi pentru fabricanţii de îngrăşăminte, în vederea stabilirii unor legături directe şi facile între aceştia şi întreprinderi cu experienţă în construcţia şi livrarea de echipamente pentru industria de îngrăşăminte.

RADU Z. TUDOSE
IOAN CORDUNEANU

Difuziunea vaporilor de apă în polietilentereftalat.

Determinarea coeficienților de difuziune

C.Z. 678.674'524'420:542.63

Lucrarea prezintă o instalație și tehnica experimentală pentru determinarea coeficienților de difuziune prin folii. Se prezintă rezultatele experimentale obținute cu folii de polietilentereftalat. Rezultatele experimentale sînt comparabile cu datele din literatură.

The paper describes an equipment and an experimental technique for the determining of the diffusion coefficients through sheets. The experimental results obtained with polyethylene terephtalate sheets are presented. The experimental results are comparable with literature data.

Работа представляет установку и экспериментальную технику для определения коэффициентов диффузии тонкими листями. Представленны экспериментальные результаты, полученные тонкими листями полиэтилентерефталата. Экспериментальные результаты сравнимы с литературными данными.

Difuziunea vaporilor și gazelor în polimeri este mult studiată, datorită importanței pe care o prezintă în practică: protecții rezistente la coroziune, ambalarea alimentelor și articolelor tehnice, formarea sistemelor biologice, cercetarea proprietăților polimerilor etc. Numeroase lucrări abordează diferite sisteme polimer-penetrant [1—9].

Într-un solid, izotrop și omogen, transportul gazelor și al vaporilor este descris cu ajutorul a doi coeficienți independenți: de difuziune (D) și de solubilitate (S). Produsul lor, $P=D\times S$, este coeficientul de permeabilitate, care caracterizează ușurința trecerii unui penetrant printr-un material rezistent.

Coeficienții de difuziune pot fi determinați prin mai multe metode, care au la bază transmisia sau sorbția-desorbția penetrantului.

La metodele transmisiei penetrantului, aparatura constă dintr-o celulă, separată în două compartimente de filmul de polimer ce urmează a fi cercetat. Între cele două secțiuni există un gradient de concentrație a penetrantului. Cantitatea de penetrant ce trece prin filmul de polimer în unitatea de timp poate fi determinată prin mai multe metode: conductivitate termică, analize chimice, calorimetrice, măsurători de concentrație, spectroscopie de masă, cromatografie de gaz, măsurători de temperatură, volum, presiune etc [1].

Prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. ION CORDUNEANU, Combinatul de fibre sintetice — Iași.

La metodele sorbției-desorbției probele de polimer sînt introduse în lichidul sau vaporii penetrantului. Din viteza sorbției sau desorbției și valoarea sorbției la echilibru, se pot calcula coeficientul de difuziune și solubilitate. Permeabilitatea poate fi calculată cu valorile acestor doi coeficienți [1].

Coeficienții de difuziune a lichidelor organice: *n*-butilalcool, metilbenzoat, anisol, în filme de PET cu dimensiunile de $2\times3\times0{,}0075$ cm, uscate sub vacuum la 100°C, timp de două ore, s-au determinat prin metoda sorbției [2]. Coeficienții de difuziune a vaporilor de apă, a gazelor (CO_2, O_2, etc.) s-au determinat prin metoda transmisiei [3].

În lucrare se prezintă o instalație de construcție simplă, aparatura și modul de operare pentru determinarea coeficienților de difuziune a vaporilor de apă prin folii de polietilentereftalat.

1. Tehnica experimentală

Tehnica și aparatura de experimentare utilizate pentru studiul difuziunii vaporilor de apă în folii de PET se caracterizează prin simplitate și precizie. Aparatura se compune din două părți principale: celula de difuziune și aparatul de măsurare a umidității (fig. 1).

Celula de difuziune constă din două părți cilindrice, din oțel inoxidabil, izolate termic, îmbinate prin flanșe. Ambele părți sînt prevăzute cu racorduri

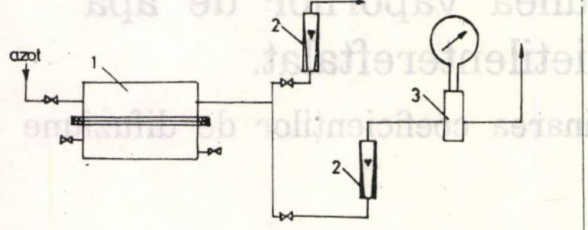


Fig. 1. Aparatura utilizată pentru determinarea coeficientului de difuziune:
1 — celulă de difuziune; *2* — rotametru; *3* — celulă pentru măsurarea umidității.

pentru introducerea apei, evacuarea aerului, intrarea și ieșirea gazului care antrenează umiditatea spre aparatul de măsură. Folia prin care difuzează vaporii de apă este fixată între flanșe și etanșată prin garnituri. Pentru vaporii de apă difuzați se folosește ca gaz antrenant azot uscat.

Metoda de măsurare a umidității difuzate constă în absorbția și electroliza, într-o celulă de măsurare, a umidității gazului antrenant, menținut cu un debit constant. În celulă sînt doi electrozi, legați la o tensiune continuă constantă. Spațiul dintre electrozi conține un strat subțire de pentoxid de fosfor, care se transformă în acid fosforic proporțional cu umiditatea gazului. Prin această transformare se modifică conductibilitatea electrică a stratului de absorbant și, implicit, valoarea curentului electric. Concomitent, apa absorbită se descompune în hidrogen și oxigen, evacuate cu gazul antrenant. Valoarea curentului de electroliză etalonat corespunzător, este o măsură directă a umidității gazului. Prin aparatul de măsurare a umidității trece numai o parte din gazul antrenant, restul fiind evacuat în atmosferă printr-un racord secundar.

Caracteristicile aparatului de măsurare a umidității sînt următoarele:

— domenii de măsurare, p.p.m. în volum 0—1000;
— debitul de gaz prin aparatul de măsură, cm³/s 2—20;
— debitul de gaz prin racord secundar, l/min 0—2;
— temperatura, °C max 50.

2. Modul de lucru

După montarea foliei între flanșele celulei de difuziune, s-a introdus un curent de aer la partea inferioară și un curent de azot la partea superioară, timp de 20—24 ore, pentru îndepărtarea umidității existente în celulă. După uscarea celulei, s-a întrerupt curentul de aer la partea inferioară, s-au introdus circa 100 ml apă și s-a început citirea valorii umidității antrenante de azot, la intervale egale de timp. La începutul experimentării, vaporii ce difuzează sînt reținuți în folie, iar umiditatea azotului nu se modifică. După un anumit timp, vaporii difuzează prin folie în volumul de primire al celulei, și umiditatea azotului crește treptat pînă cînd se ajunge la o valoare constantă. În figurile 2 și 3 sînt reprezentate grafic variația umidității azotului în funcție de timp, pentru folii cu grosimi diferite.

Coeficienții de difuziune s-au calculat cu relația:

$$q = \frac{D}{\delta}(C_1 - C_2)$$

rezultată din legea lui Fick,

în care:

q este fluxul unitar de vapori ce difuzează prin folie, cm³/cm²s;
δ — grosimea foliei, cm;
C_1, C_2 — concentrațiile vaporilor în compartimentul inferior, respectiv superior, cm³/cm³.

Concentrația C_1 s-a calculat în funcție de presiunea vaporilor de apă saturați, la temperatura de lucru, iar C_2 din măsurătorile experimentale.

Rezultatele obținute coincid cu alte cercetări, unde coeficienții de difuziune sînt calculați cu relația: $D = l^2/6\tau_0$, iar transmisia penetrantului este măsurată prin alte metode [3].

Un procedeu utilizat pentru studiul difuziunii vaporilor de apă, gazelor (oxigen, bioxid de carbon) în filme de polimer (polietilentereftalat, etilceluloză etc.) evaluează cantitatea de penetrant care difuzează prin urmărirea creșterii presiunii penetran-

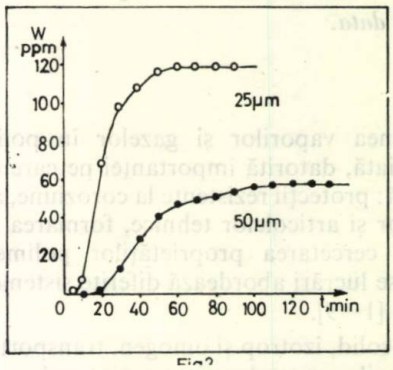


Fig. 2. Variația umidității difuzate prin folii de polietilentereftalat, cu grosimea de 25 μm (o) și 50 μm (●) la 17°C.

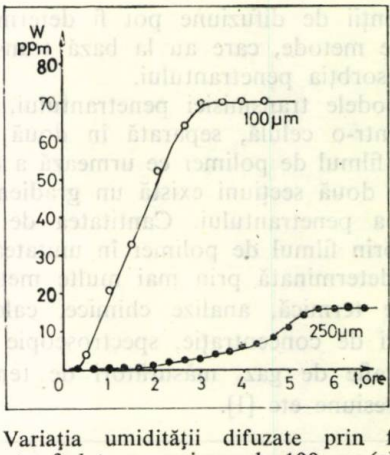


Fig. 3. Variația umidității difuzate prin folii de polietilentereftalat, cu grosimea de 100 μm (o) și 250 μm (●), la 21°C.

tului în a doua secțiune a celulei de difuziune. În prima secțiune se introduce penetrantul cu o anumită presiune, iar în a doua se măsoară creșterea presiunii acestuia după ce în prealabil s-a realizat vacuum. Prin această metodă apar erori de măsurare a umidității difuzate datorită adsorbției vaporilor de apă pe pereții celulei și aparaturii de măsurare a presiunii [3].

Un alt procedeu utilizat pentru studiul difuziunii vaporilor de apă în filme de polietilentereftalat folosește molecule de apă marcate cu tritiu, iar cantitatea de apă care difuzează este evaluată prin măsurarea impulsurilor radioactive în a doua secțiune a celulei de difuziune. Metoda prezintă dezavantajul unei tehnici și aparaturi de experimentare complicate [4].

3. Concluzii

Instalația folosită pentru determinarea coeficienților de difuziune a vaporilor de apă în folii de polietilentereftalat este simplă și precisă. Sînt eliminate erorile de măsură datorate adsorbției vaporilor de apă pe suprafața aparaturii, semnalate la metoda măsurării presiunii [3].

Valorile coeficienților de difuziune determinați prin această metodă sînt apropiate de valorile prezentate în literatură, deși există diferențe între structura polimerului, tehnica de experimentare etc. Experimental s-au obținut valori cuprinse între $2,9\times10^{-9}$ și $9,7\times10^{-9}$ cm²/s, comparabile cu rezultatele altor cercetători: $3,9\times10^{-9}$ cm²/s [3] și $3,4\times10^{-9}$ — $-4,7\times10^{-8}$ cm²/s [4].

Cu această instalație se poate cerceta dependența coeficientului de difuziune de proprietățile polimerului: cristalinitate, umiditate, incluziuni, orientare, în diverse condiții de temperatură, presiune parțială a vaporilor de apă etc.

Notații

C_1 — concentrația penetrantului, la intrarea în folie, cm³/cm³
C_2 — concentrația penetrantului, la ieșirea din folie, cm³/cm³
D — coeficient de difuziune, cm²/s
P — coeficient de permeabilitate
q — fluxul unitar de penetrant ce trece prin folie
S — coeficient de solubilitate
t — timp, min
δ — grosimea filmului de polimer, cm
τ_0 — timp determinat experimental, s

Bibliografie

1. SCHMITZ, J.V. Testing of polymers 1. Interscience Publishers, New-York, 1965, p. 393.
2. KANAMARU, K. și SUGIURA, M. Kolloid Zeit, 178, nr. 1, 1961, p. 2.
3. YASUDA, H. și STANNETT, V. J. Polym. Sci, 57, 1962, p. 910
4. MOZISEC, M. Plasty a Kaucuk, 15, nr. 6, 1978, p. 162.
5. ROSEN, B. J. Polym. Sci, XXXV, 1959, p. 335.
6. PYE, D. G., HOCHN, H. H. și PANAR, M. J. Appl. Polym. Sci, 20, 1976, p. 287.
7. SIVODJIAN, J. J. Polym. Sci, XXIV, 1957, p. 63.
8. EVNOCHIDIS, S. K. și HENLEY, E. J. J. Polym. Sci, A-2, 8, 1970, p. 1987.
9. VOLINTIRU, T. și IVAN, G. Introducere în fizico-chimia polimerilor Ed. tehnică, București, 1980, p. 155.

Intrat în redacție: 16. II. 1981

recenzii

* * * Lehrbuch der technischen Chemie. 3., bearbeitete Auflage. **Manual de chimie tehnică. Ediția a treia, prelucrată.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981, 432 pagini, 210 figuri, 69 prezentări sinoptice și 65 tabele.

Cartea este elaborată de un colectiv de 8 autori, cadre didactice la Technische Hochschule „Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, și este aprobată ca manual didactic pentru studenții chimiști ai universităților și școlilor superioare din Republica Democrată Germană. Pe baza experienței acumulate la seminarii și la cursuri începînd din anul 1970, autorii actualei ediții a cărții și-au propus să ofere studenților chimiști cunoștințele necesare care să le permită integrarea cunoștințelor teoretice cu cele aplicative din chimia industrială, familiarizarea cu problemele chimiei industriale și cu soluțiile lor tehnice confirmate de practică, depistarea și rezolvarea unor asemenea probleme cînd vor fi absolvenți, cunoașterea temeinică a locului și rolului chimiei în dezvoltarea economiei naționale. Cartea este alcătuită de trei părți. În prima parte, intitulată „Aspecte privind procesele în chimia tehnică", sînt tratate pe baza legităților din fizică și din chimia fizică problemele de separare a materialelor, atît prin operații mecanice (mărunțire, clasare, sortare, flotație, filtrare), cît și prin operații termice (uscare, distilare, absorbție, extracție, adsorbție, separarea cu ajutorul membranelor semipermeabile, separarea prin cristalizare), și de conducere tehnică a reacțiilor, precum și soluțiile lor tehnice confirmate de practică, prezentate ca exemplificări. Pentru cunoașterea temeinică a aspectelor lor tehnico-inginerești autorii consideră necesară însușirea cunoștințelor predate la cursul „Tehnica proceselor chimice".

Partea a doua a cărții, „Aspecte privind materia în chimia tehnică", cuprinde o selecție de exemple tipice, semnificative din punctul de vedere al economiei naționale, de obținere a anumitor produse chimice din materii prime date. Ca baze teoretice servesc chimia anorganică, chimia organică și prima parte a cărții, „Aspecte privind procesele în chimia tehnică". Autorii părții a doua urmăresc îmbinarea punctelor de vedere ale tehnologiei chimice generale cu conducerea tehnică a proceselor și cu particularitățile materiilor folosite, integrarea diferitelor operații în procese tehnologice, obținerea simultană a mai multor produse chimice în același proces. Exemplele prezentate sînt de o mare diversitate: valorificarea chimică a cărbunelui, prelucrarea țițeiului, obținerea de produse primare prin piroliza hidrocarburilor, produse intermediare și produse finite obținute din acetilenă și din olefinele inferioare, obținerea și prelucrarea hidrocarburilor aromatice și a parafinelor normale, prelucrarea chimică a gazelor naturale, obținerea și prelucrarea gazelor de sinteză (pentru obținerea amoniacului și a metanolului și pentru sinteza oxo), acidul sulfuric, fosforul și combinațiile lui, chimia tehnică a combinațiilor metalelor alcaline și a clorului, polimeri organici macromoleculari (inclusiv poliolefine, PVC, polistiren, elastomeri, fibre sintetice).

Partea a treia a cărții, „Tehnologie chimică generală", este consacrată importanței economice a chimiei și cuprinde capitole în care sînt tratate: industria chimică și specificul ei, aspecte energetice, utilități, produse secundare și reziduale inclusiv epurările lor, depozitarea și transportul materiilor prime, produselor intermediare și produselor finite, dezvoltarea și perfecționarea proceselor chimice, proiectarea, construirea și punerea în funcțiune a instalațiilor chimice, mentenanța în industria chimică. Cartea se încheie cu un amplu index de subiecte. Scrisă într-un stil deosebit de concis, cu numeroase exemplificări aplicative inclusiv tabele sinoptice, cartea poate servi atît ca manual didactic, cît și ca manual de referință, chiar dacă modul de abordare și de tratare a temelor diferă de cel uzitat în facultățile noastre de tehnologie chimică.

M. GHERMAN

AUREL BÂLDEA
GAVRIL NIAC

Cinetica de reducere a oxidului de azot cu lignit și semicocs de lignit

C.Z. 661.98 : 662.73

S-a studiat cinetica de reducere a oxidului de azot, într-un reactor diferențial, cu lignit de Rovinari și semicocsuri ale acestuia. Pentru semicocsuri obținute la 600 și, respectiv, la 800°C, rezultă două energii de activare, prima de 9,9, respectiv de 12,0 kcal/mol., la temperaturi joase, și a doua de 18,6, respectiv de 37,4 kcal/mol, la temperaturi ridicate. În cazul lignitului de Rovinari, valorile sînt de 15,2 kcal/mol, dacă gradul de conversie se măsoară prin cantitatea de azot degajată, și de 11,6 kcal/mol, dacă se măsoară cantitatea de bioxid de carbon degajat. Aceste valori se interpretează prin prisma compoziției chimice a cărbunilor și a fenomenelor de descompunere termică.

The kinetics of nitric oxide reduction with lignite from Rovinari and two chars obtained from it in a differential reactor is presented. For chars, two activation energies were obtained, the first of 9.9 and 12.0 kcal/mole, respectively, for low temperature range, and the second of 18.6 and 37.4 kcal/mole, for higher temperature, for the chars obtained at 600° and 800°, respectively. With lignite 15 kcal/mole was obtained if the conversion was measured by nitrogen and 11.6 kcal/mole if the evolved carbon dioxide was measured. These values were discussed in terms of chemical composition and of thermal decomposition of lignite.

Изучалась кинетика восстановления окиси азота в дифференциальном реакторе лигнитом Ровинари и полукоксами из него. В случае полукоксов получаются две энергии активации — первая равная 9,9, соответственно 12,0 ккал/мол при низких температурах и вторая 18,6, соответственно 37,4 ккал/мол при высоких температурах для полукоксов, полученных при 600 °C и 800 °C. В случае же лигнита Ровинари получается 15,2 ккал/мол если степень конверсии измеряется при помощи количества азота и 11,6 ккал/мол если измеряется выделяющаяся углекислота. Эти величины интерпретируются в корреляции с химическим составом углей и спецификой процессов термического разложения.

Într-o lucrare recentă [1] s-a prezentat un studiu comparativ al cineticii de reducere a oxidului de azot cu diferite tipuri de materiale cărbunoase. Cinetica reacției dintre cărbunele natural și oxidul de azot este complicată, din cauza compoziției complexe a cărbunelui. Materialele volatile, ca: oxidul de carbon [2—4], hidrogenul [5—7], metanul și alte hidrocarburi [8, 9], reacționează cu oxidul de azot, mai ales, în prezența oxizilor metalici. De aceea, s-a considerat util să se examineze cinetica reducerii oxidului de azot cu lignit și derivații săi într-un studiu separat. Rezultatele acestui studiu sînt prezentate în această lucrare.

Partea experimentală

Din proba de lignit de Rovinari (fracțiunea 200—250 μm) s-au obținut un semicocs (C_{600}) prin încălzire la 600°C, timp de 2 ore, în curent de azot și un semicocs (C_{800}) prin încălzire la 800°C timp de 2 ore. Viteza de încălzire a fost de aproximativ 2°C/min. Analiza elementară a probelor studiate este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ A PROBELOR STUDIATE

Proba	Cenușă, %	$C^{anh.}$, %	$H^{anh.}$, %	$N^{anh.}$, %
Lignit	16,05	45,73	4,68	2,43
C_{600}	33,50	52,28	2,70	—
C_{800}	35,10	55,26	1,88	—

O probă de lignit (0,4342 g), uscat timp de 2 ore, la 110°C, s-a supus descompunerii termice în curent de heliu (1800 cm³/h), urmărind în efluent bioxidul de carbon, suma oxid de carbon — azot și metanul.

Dr. chim. AUREL BÂLDEA, Institutul de tehnologie izotopică și moleculară Cluj-Napoca.
Prof. dr. GAVRIL NIAC Institutul politehnic Cluj-Napoca.

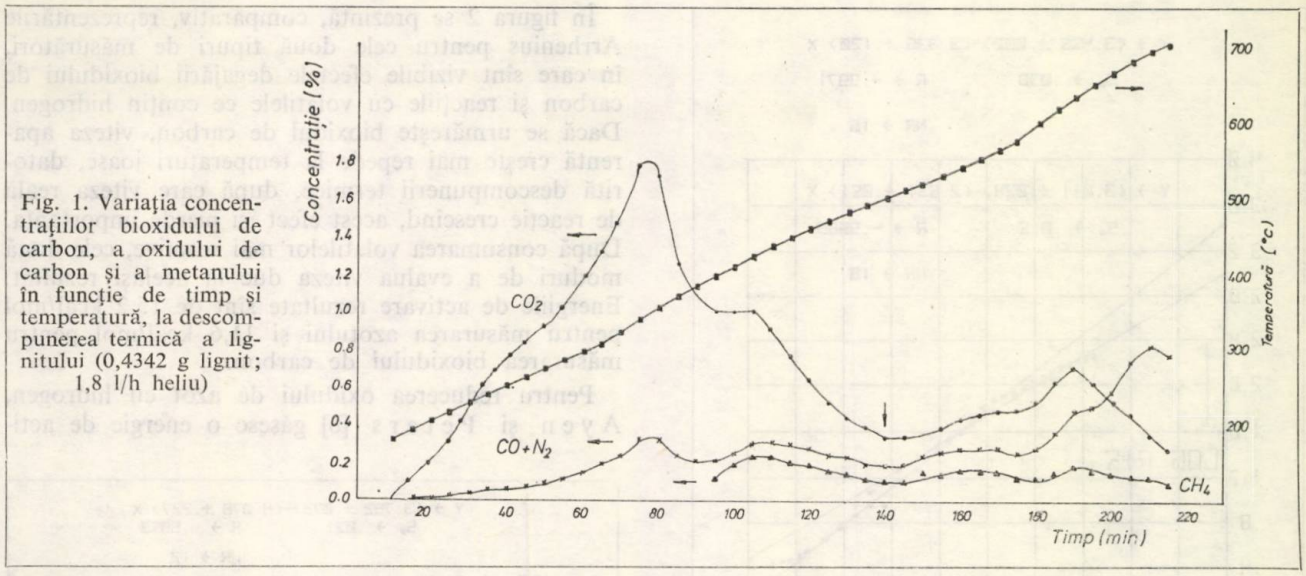


Fig. 1. Variația concentrațiilor bioxidului de carbon, a oxidului de carbon și a metanului în funcție de timp și temperatură, la descompunerea termică a lignitului (0,4342 g lignit; 1,8 l/h heliu)

Pentru analiză s-a folosit o coloană de 2 m umplută cu Poropack Q, și ca eluent heliul (20 cm³/min), detectorul fiind un catarometru. Hidrogenul are conductivitate termică apropiată de a heliului, astfel că detectorul este foarte puțin sensibil la hidrogen. Azotul este în cantitate foarte mică, astfel încît nu s-a înregistrat separat de oxidul de carbon. Apa rezultată nu s-a determinat.

Aparatura și modul de lucru pentru determinările cinetice au fost descrise în lucrarea [1]. S-a măsurat fie azotul, fie bioxidul de carbon rezultat în urma reacției dintre oxid de azot pur și cărbune și s-a aplicat relația reactorului diferențial pentru calcularea vitezei.

Rezultate și discuții

1. Descompunerea termică

În figura 1 se prezintă evoluția concentrațiilor gazelor rezultate (CO_2, CO și CH_4) la încălzirea unei probe de lignit, în funcție de timp și temperatură. Se vede că pînă la circa 460°C se obține un maxim cu un umăr pentru bioxidul de carbon și un maxim mai pronunțat pentru oxidul de carbon, în același interval de temperatură. Corespunzător umărului din curba bioxidului de carbon, se obține un maxim mai larg pentru oxidul de carbon, care coincide cu apariția metanului. Aceste maxime se pot pune pe seama descompunerii funcțiunilor organice (decarboxilare, decarbonilare și demetanare). În jurul temperaturii de 530°C, se elimină apa legată în aluminosilicații din masa minerală, rezultînd o mică creștere a concentrației gazelor pentru care s-a făcut analiza, datorită reacțiilor posibile la această temperatură [10] pe care le poate suferi cărbunele considerat a avea formula brută $CH_{1,227}O_{0,477}$. (Nu s-au inclus în formulă azotul și sulful):

$$CH_{1,227}O_{0,477} + 1{,}523\ H_2O \longrightarrow CO_2 + 2{,}136\ H_2 \quad (1)$$

$$CH_{1,227}O_{0,477} + 0{,}523\ H_2O \longrightarrow CO + 1{,}136\ H_2 \quad (2)$$

$$CH_{1,227}O_{0,477} + 1{,}864\ H_2 \longrightarrow CH_4 + 0{,}447\ H_2O \quad (3)$$

În jurul temperaturii de 600°C încep, probabil, să se descompună carbonații și este eliberat și oxigenul legat de metale grele (oxizi), rezultînd un nou maxim pentru bioxid și oxid de carbon. Temperatura înaltă favorizează reacția Boudouard, ceea ce face să crească concentrația oxidului de carbon:

$$CH_{1,227}O_{0,477} + CO_2 \longrightarrow 2\ CO + 0{,}136\ H_2 + 0{,}477\ H_2O \quad (4)$$

Tabelul 2

CANTITĂȚILE DE GAZE REZULTATE LA DESCOMPUNEREA TERMICĂ A LIGNITULUI DE ROVINARI, RAPORTATE LA SUBSTANȚA USCATĂ

Gaze	Domeniul de temperatură	
	180—700 °C, %	sub 500 °C, %
Bioxid de carbon	17,93	13,65
Oxid de carbon	4,35	1,80
Metan	0,64	0,37
Total	22,92	15,82

Integrînd grafic în presupunerea că funcțiunile organice nu rezistă la temperaturi mai mari de 500°C, se obțin rezultatele din tabelul 2, în care cantitățile de gaze degajate sînt raportate la substanța uscată. Diferența dintre cele două coloane provine, probabil, din reacția cărbunelui cu apa silicaților, cu oxizii metalici conținuți în masa cărbunelui și cu oxigenul ce formează oxizi de suprafață, care se descompun numai la temperaturi înalte, eliberînd oxizi de carbon.

Făcînd un bilanț pe carbon, hidrogen și oxigen, rezultă că produsul obținut ar avea compoziția: 53,0% C; 6,2% H; 18,7% O și 23,0% minerale. Comparînd cu analizele pentru C_{600} și C_{800} la H și O (socotit prin diferență), rezultă că acest semicocs ar avea circa 10,3% apă față de C_{600} și 12,3% față de C_{800} și 2,3, respectiv, 3,1% hidrogen în plus. Este rezonabil să se presupună că această cantitate de apă se degajă în timpul experienței. Micile dife-

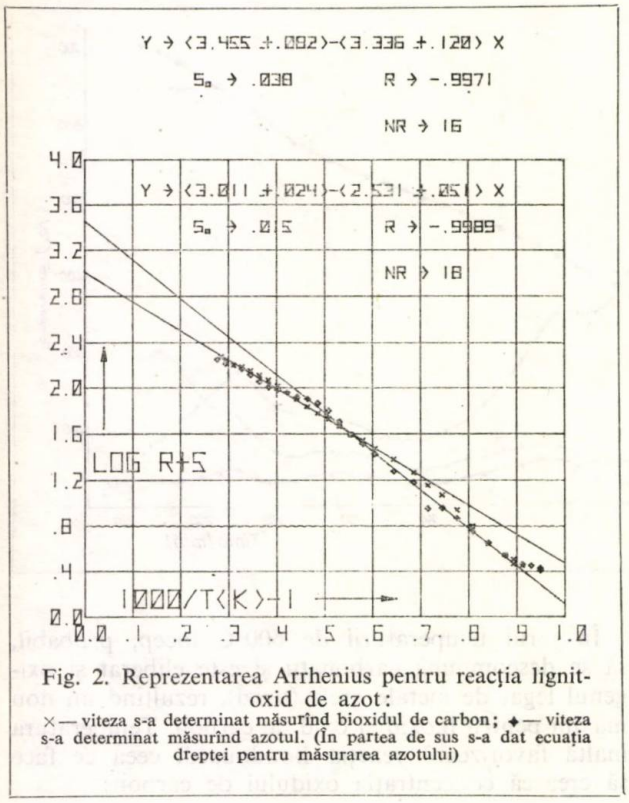


Fig. 2. Reprezentarea Arrhenius pentru reacția lignit-oxid de azot:
× — viteza s-a determinat măsurînd bioxidul de carbon; ✦ — viteza s-a determinat măsurînd azotul. (În partea de sus s-a dat ecuația dreptei pentru măsurarea azotului)

rențe din bilanț se pot pune pe seama faptului că materia minerală în semicocs este în formă redusă și este diferită de cenușă. De asemenea, expunerea la aer a cărbunelui proaspăt pirolizat duce la acoperirea rapidă a suprafeței cu oxigen sub formă de complecși de suprafață, care modifică compoziția elementară.

2. Cinetica de reducere a oxidului de azot

Urmărirea cineticii de reacție măsurînd fie azotul, fie bioxidul de carbon dă rezultate ușor falsificate, în primul caz, datorită reacției oxidului de azot cu volatilele ce conțin hidrogen:

$$2\,NO + 2\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O \qquad (5)$$

$$4\,NO + CH_4 \longrightarrow 2\,N_2 + CO_2 + 2\,H_2O \qquad (6)$$

Reacția cu oxidul de carbon:

$$2\,NO + 2\,CO \longrightarrow N_2 + 2\,CO_2 \qquad (7)$$

duce la o compensare a erorii făcute în cazul măsurării azotului și bioxidului de carbon, întrucît m_t (masa carbonului în momentul măsurătorii) s-a calculat scăzînd pentru fiecare mol de azot (respectiv bioxid de carbon), 12 g cînd în mod real masa probei scade cu 28×2 g în cazul măsurării azotului și cu 28 g în cazul măsurării bioxidului de carbon.

Prin descompunere termică se eliberează o cantitate suplimentară de bioxid de carbon, astfel încît concentrația acestuia este mai mare decît cea rezultată din reacție și se calculează o viteză aparentă mai mare. Bioxidul de carbon provenit din descompunerea termică face ca pentru fiecare mol masa probei să scadă cu 44 g, în timp ce în calcul s-a considerat o scădere de 12 g.

În figura 2 se prezintă, comparativ, reprezentările Arrhenius pentru cele două tipuri de măsurători, în care sînt vizibile efectele degajării bioxidului de carbon și reacțiile cu volatilele ce conțin hidrogen. Dacă se urmărește bioxidul de carbon, viteza aparentă crește mai repede la temperaturi joase, datorită descompunerii termice, după care viteza reală de reacție crescînd, acest efect își pierde importanța. După consumarea volatilelor mai reactive, cele două moduri de a evalua viteza duc la același rezultat. Energiile de activare rezultate sînt de 15,2 kcal/mol pentru măsurarea azotului și 11,6 kcal/mol pentru măsurarea bioxidului de carbon.

Pentru reducerea oxidului de azot cu hidrogen, Ayen și Peters [6] găsesc o energie de acti-

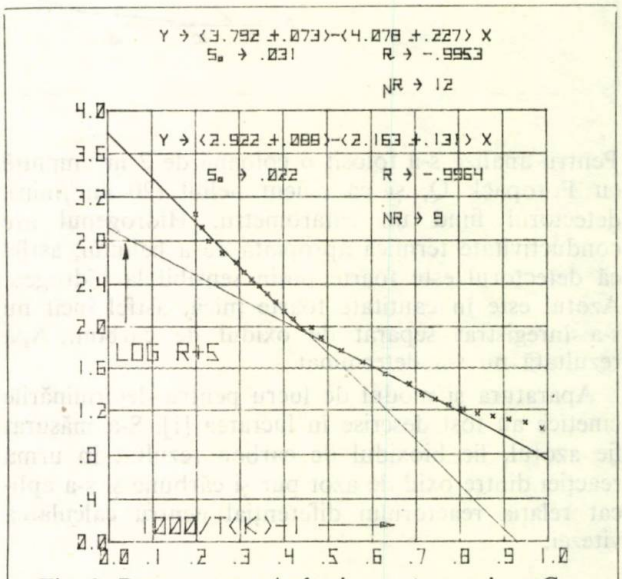


Fig. 3. Reprezentarea Arrhenius pentru semicocs C_{600}. (În partea de sus s-a dat ecuația dreptei pentru temperatură înaltă)

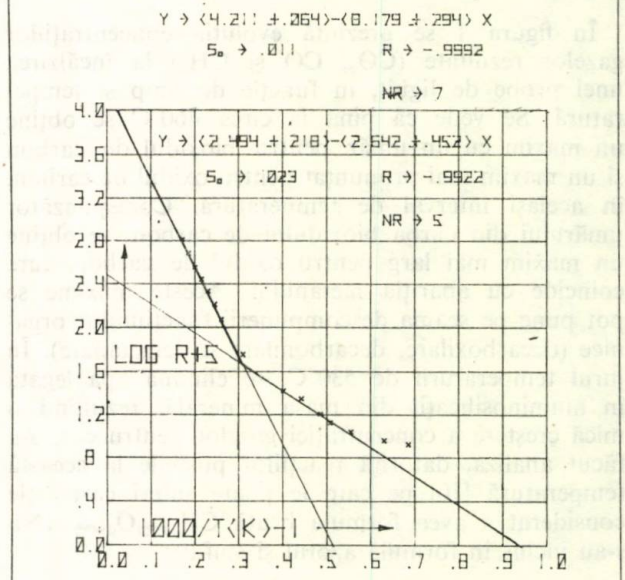


Fig. 4. Reprezentarea Arrhenius pentru semicocs C_{800}. (În partea de sus s-a dat ecuația dreptei pentru temperatură înaltă)

vare de 10,3 kcal/mol pe un catalizator cu compoziția: Cu 10%; Zn 29%; și Cr 31%, iar pentru reducerea cu oxid de carbon pe catalizatori de tipul $CuCr_2O_4$ se găsesc energii de activare de 10—11,7 kcal/mol [4, 11] și 12—16 kcal/mol, pentru oxizi de cobalt dopați cu metale rare [12].

Formarea unei grupări carboxil [13, 14], urmată de decarboxilare, este comparabilă cu energia de activare la decarboxilarea acidului 9-antracencarboxilic (14,3 kcal/mol) [15].

În ceea ce privește comportarea semicocsurilor, se constată o asemănare, ambele prezentînd două zone distincte în reprezentarea Arrhenius (fig. 3 și 4), prima, la temperaturi joase, atribuită controlului prin desorbția produselor de reacție și a doua, controlului chimic [1]. Pentru semicocsul C_{600} vitezele sînt mai mari decît cele pentru lignitul de bază, datorită deschiderii porilor prin devolatilizare, și ating vitezele pentru lignitul de Rovinari în zona în care volatilele acestuia s-au consumat. În zona a doua, de control chimic, dreapta este apropiată de cea a cărbunelui activ (6,3 kcal/mol pentru prima zonă și 16 kcal/mol pentru a doua). C_{800}, fiind într-un grad mai mare devolatilizat, dă viteze mai mici decît lignitul de bază în prima zonă și o creștere abruptă a vitezei în zona de temperatură înaltă, fiind mai aproape de grafit (energia de activare 33,8 kcal/mol) [1]. Energiile de activare pentru probele studiate sînt prezentate în tabelul 3.

E_{a_1}, s-a determinat în intervalul 230—410° pentru C_{600}, respectiv, 270—470° pentru C_{800}, iar E_{a_2} peste aceste temperaturi. Pentru lignit determinarea s-a făcut în intervalul 230—520°.

Tabelul 3

ENERGIILE DE ACTIVARE PENTRU REDUCEREA OXIDULUI DE AZOT

Proba	E_{a_1}, kcal/mol	E_{a_2}, kcal/mol
Lignit (măsurat azot)	—	15,25 ± 0,55
Lignit (măsurat bioxid de carbon)	—	11,58 ± 0,23
C_{600}	9,90 ± 0,60	18,66 ± 1,04
C_{800}	12,10 ± 2,10	37,43 ± 1,35

Se observă, deci, că volatilele joacă un rol important în cinetica de reducere a oxidului de azot cu cărbune. Devolatilizarea parțială mărește viteza, oferind centri activi mai accesibili reacției prin deschiderea porilor.

Nu se cunoaște prea bine rolul mineralelor care formează cenușa, dar se poate presupune că ele au un rol catalitic, cel puțin asupra reacțiilor volatilelor (hidrogen, oxid de carbon, hidrocarburi) -oxid de azot [2—9]. În cazul semicocsurilor, mineralele au o pondere însemnată în masa probei (33—35%), astfel că prezența unor oxizi, ca cei de fier, pot da efecte catalitice. S-ar putea explica astfel lipsa oxidului de carbon chiar și la temperaturi la care acesta s-ar justifica termodinamic în absența oxidului de azot. Se poate ca reacția oxidului de carbon cu oxidul de azot să continue în patul de cuarț de deasupra stratului de cărbune sau chiar în faza omogenă, care se răcește lent, după zona încălzită a reactorului.

Concluzii

Cinetica de reducere a oxidului de azot cu semicocsuri de lignit și cu lignit se poate explica dacă se iau în considerare atît reactivitatea mărită a lignitului și semicocsurilor lui față de oxidul de azot, cît și reacția volatilelor cu acesta, fie în fază gazoasă, fie în reacții catalitice eterogene.

Energiile de activare pentru domeniul în care predomină oxidarea volatilelor este de circa 10 kcal/mol, în timp ce în domeniul de reacție a oxidului de azot cu faza solidă este de circa 18 kcal/mol, în cazul semicocsului C_{600}, și de circa 37 kcal/mol, în cazul semicocsului C_{800}, mai puțin reactiv.

Bibliografie

1. BÂLDEA, A. și NIAC, G., Rev. Chim., 33, nr. 9, 1982, p. 835
2. SHELEF, M., OTTO, K. și GANDHI, H .S., J. Catal., 12, 1968, p. 361.
3. BAKER, R. A. și DOERR, R. C., Ind. Engn. Chem. Proc. Design. Develop. 4, 1965, p 188.
4. QUINLAN, C. W., OKAY, V. C. și KITTRELL, J. R., Ind. Engn. Chem. Proc. Design. Develop., 12, 1973, p 359.
5. SHELEF, M. și GANDHI, H. S., Ind. Engn. Chem. Prod. Res. Develop., 11, 1972, p. 2.
6. AYEN, R. J. și PETERS, M. S., Ind. Engn. Chem. Proc. Design. Develop., 1, 1962, p 204.
7. ECHIGOYA, E., NIIYAMA, H. și EBITANI, A., Nippon Kagaku Kaishi, 1974, nr. 2, p 222.
8. VARTULI, J.C. și GONZALES, R. D., J. Catal., 32, 1974, p 470.
9. VARTULI, J. C. și GONZALES, R. D., Ind. Engn. Prod. Res. Develop. 12, 1973, p. 171.
10. WEI, J., Ind. Engn. Chem. Proc. Design. Develop., 18, 1979, p 554.
11. BAUERLE, G. L., SORENSEN, L. L. C. și NOBE, K., Ind. Engn. Chem. Prod. Res. Develop. 13, 1974, p. 61
12. CHIEN, N. W., PEARSON, J. M. și NOBE, K., Ind. Engn. Chem. Prod. Res. Develop., 14, 1975, p 131.
13. SMITH, N. R., HART, J. S. și LESNINI, D., J. Phys. Chem., 63, 1959, p. 544.
14. KISELEV, A. V., HUDYAKOV, V. L. și YASHIN, YA. I., Zh. Fiz. Khim. 47, 1973, p 2125.
15. HARKER, H., MARSH, H. și WYNNE-JONES, W. F. K., Keele Symposium on Chemisorption, Butterworths Sci. Pub., 1957, p 251.

Intrat în redacție: 23. III. 1981

BARBU LEIBOVICI
MIHAI LAZĂR
CONSTANTIN CARAMAN
MAGDA PETROVANU

Cercetarea elementelor minerale din extractul de *Gleditschia triacanthos*

C.Z. 546.46; 546.41; 543.4.

Pentru determinarea unor componenţi minerali din Gleditschia triacanthos ***probele măcinate şi extractul, aduse în stare uscată, au fost supuse distrucţiei pe cale umedă cu acid azotic şi apă oxigenată. Conţinutul lor în macro- şi microelemente, exprimat în milivali, a fost determinat prin absorbţie atomică. Raportînd conţinutul procentual în m.v. din extract la conţinutul procentual în m.v. al probelor brute, se poate aprecia, şi pe această cale, eficacitatea extracţiei pentru fiecare element în parte.***

The crushed samples and the dry extract of Gleditschia triacanthos were dissolved by means of HNO_3 and oxygenated water for the determination of some mineral components. Their content was determined by atomic absorption. The efficiency of the extraction for each element can be estimated by referring the percentage content in m.v. of the extract to the percentage content in m.v. of the crude samples.

Для определения некоторых минеральных компонентов, высушенные измелченные образцы и их экстракт подвергались деструкции мокрым способом азотной кислотой и перекисью водорода. Их содержание анализировалось атомной абсорбцией. Содержание макро- и микро-элементов выражалось в милливалях. Сопоставлением процентного содержания в мв в экстракте с содержанием в свырых образцах можно оценивать эффективность экстракции для каждого элемента в отдельности.

În organism, substanţele minerale îndeplinesc multiple roluri:

— intervin în excitabilitatea neuromusculară, în funcţie de o anumită concentraţie şi de un anumit raport al unor ioni în plasmă. Astfel, creşte excitabilitatea neuromusculară, odată cu creşterea concentraţiei K^+ sau cu scăderea H^+ sau a Ca^{++}. Important este ca prin aport exogen să se menţină raportul între ionii bazici şi acizi, deoarece prin aceasta absorbţia şi repartiţia în spaţiile intra- şi extracelulare vor fi asigurate în limite normale;

— asigură rezistenţa mecanică a osului, care este dependentă de gradul de mineralizare (calciul sub formă de fosfat şi carbonat reprezintă 80% din greutatea substanţei uscate din os);

— atît macro-, cît şi microelementele activează numeroase sisteme enzimatice, prin mecanismele de reglare hormonală;

— excesul de anumite microelemente atrage după sine stări de intoxicaţie, uneori cu forme grave.

Pentru determinarea unor componenţi minerali [1—5] s-au luat în lucru două probe de fructe pulverizate şi un extract atomizat, obţinute prin măcinarea fructelor de *Gleditschia triacanthos* şi cu ajutorul unui complex enzimatic de tip Aspergol. Conţinutul lor prezentat în tabelele 1, 2 şi 3 a fost determinat prin absorbţie atomică.

Metoda de analiză se bazează pe măsurarea absorbţiei unei raze de lumină de către un nor de vapori atomici aflaţi în stare fundamentală.

Radiaţia luminoasă, cu o lungime de undă convenabilă, provine de la o sursă cu intensitate constantă şi este produsă de un mediu compus din atomii ai cărui element trebuie determinat.

Norul de atomi aflaţi în stare fundamentală s-a realizat prin trecerea probei de analizat, sub forma unui curent de aerosoli, printr-o flacără oxidantă, la temperatura de 2 400—2 600°C.

Datele analitice sînt redate în tabelele 1, 2 şi 3 şi graficele din figurile 1 şi 2.

Dr. chim. BARBU LEIBOVICI, Liceul sanitar-Galaţi
Dr. farm. MIHAI LAZĂR şi dr. chim. CONSTANTIN CARAMAN, Institutul medico-farmaceutic—Iaşi.
Prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU, Institutul politehnic—Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

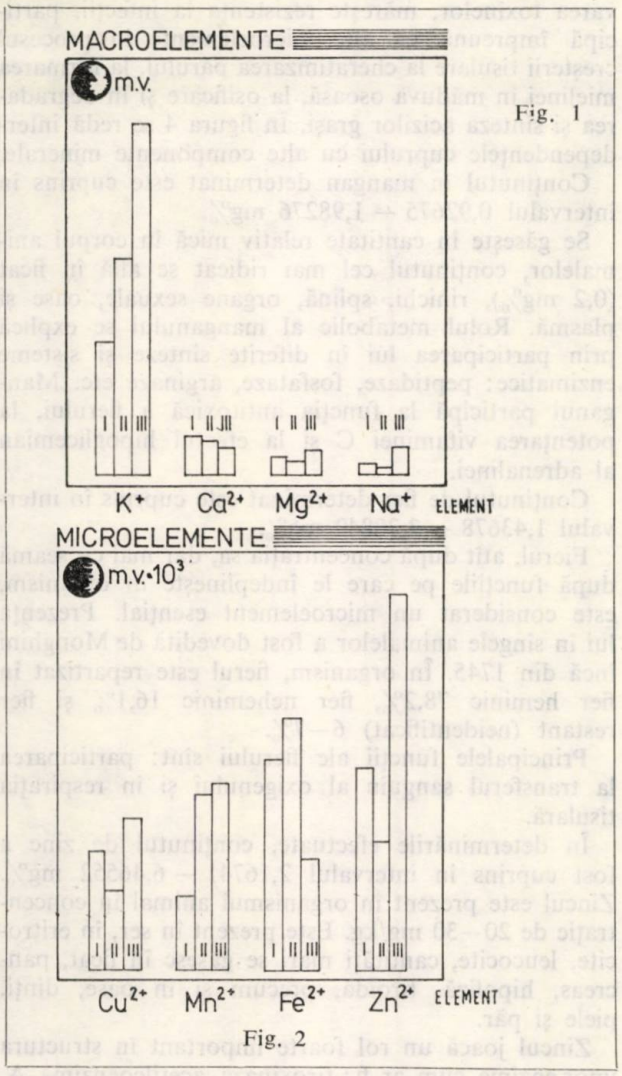


Fig. 1

Fig. 2

Exprimînd continutul în m. vali şi m. vali% se poate aprecia mai corect aportul fiecărui element la eventuala acţiune terapeutică. De fapt, componentele minerale acţionează asupra organismului sinergic sau antagonist, iar efectul terapeutic este dat de suma acţiunilor tuturor elementelor conţinute.

Raportînd conţinutul procentual în m.v. din extract la conţinutul % în m.v. al probelor de măcinat (probele brute), se poate aprecia eficacitatea extracţiei pentru fiecare element în parte.

Conţinutul de calciu determinat este cuprins între 250,000 şi 304,1584 mg%.

În organismul animal calciul catalizează coagularea laptelui şi a sîngelui, iar fracţiunea de calciu mobil intervine în excitabilitatea neuromusculară, intensifică activitatea fosfocreatininchinazei, fosfatazei salivare, stimulează hidroliza ATP, participă la stabilizarea tripsinei şi, alături de fosfor, intervine în reglarea hormonală a tireocalcitoninei. În cazul în care calciul este în exces pe fondul deficitului de potasiu, absorbţia calciului este micşorată, excitabilitatea neuromusculară este redusă şi are loc o hipersecreţie parotidiană. Calciul în exces reduce activitatea ATP-azei Mg dependentă, iar insuficienţa lui duce la creşterea influxului celular de magneziu din mediul

Tabelul 1

	mg, %	m. vali	m. vali %	m.v. % extract / m.v.% măcinat
Magneziu	79,40956	3,26721	4,87212	0,93835
Cupru	0,92675	0,01458	0,02174	1,26816
Mangan	1,94319	0,03537	0,05274	0,65757
Fier	3,28849	0,05888	0,08780	0,25888
Zinc	2,16741	0,03315	0,04943	1,82439
Calciu	291,47982	7,27245	10,84482	0,50835
Nichel	abs.	—	—	—
Sodiu	21,67608	0,94284	1,40598	3,69930
Potasiu	21676,08	55,4347	82,66531	1,02146
		67,0592	100,00	

Tabelul 2

	mg %	m. vali	m. vali %	m.v. % extract / m.v.% măcinat
Magneziu	82,17821	3,38112	7,08607	0,64517
Cupru	1,33069	0,0209	0,043801	0,629437
Mangan	0,72871	0,01326	0,02779	1,24757
Fier	2,73267	0,04892	0,10253	0,22169
Zinc	3,24752	0,04967	0,10409	0,86636
Calciu	304,15841	7,61373	15,95668	0,34550
Nichel	abs.	—	—	—
Sodiu	26,13944	1,13699	2,38287	2,17900
Potasiu	1386,1825	35,45042	74,29617	1,13652
		47,71501	100,00	

Tabelul 3

	mg %	m. vali	m. vali %	m.v. % extract / m.v. % măcinat
Magneziu	125,71839	5,17253	4,57175	0,64517
Cupru	1,98276	0,031202	0,02757	0,629437
Mangan	2,15517	0,03923	0,03467	1,24757
Fier	1,43678	0,025726	0,02273	0,22169
Zinc	6,46552	0,10203	0,09018	0,86636
Calciu	250,000	6,23752	5,51305	0,34550
Nichel	7,183908	0,12236	0,108148	
Sodiu	135,05747	5,87462	5,19229	2,17900
Potasiu	3735,6321	95,53557	84,43939	1,13652
		113,14078	100,00	

extracelular, după cum influxul celular din calciu scade în prezenţa magneziului. Rezultă că între calciu şi magneziu există relaţii antagonice, după cum trebuie să existe şi un raport homeorapic calciu = magneziu care să menţină deplasarea calciului şi magneziului în limitele necesităţilor biologice. Interdependenţele calciului cu alte componente minerale sînt redate în figura 3.

În probele analizate sodiul, şi potasiul au valori cuprinse în anumite intervale:

Na de la 21,67608 la 135,057 mg%;

Ka de la 1386,18 la 3735,6 mg%.

Aceste substanţe minerale au un rol important în organism, în asigurarea presiunii osmotice a lichidelor intra- şi extracelulare, în metabolismul

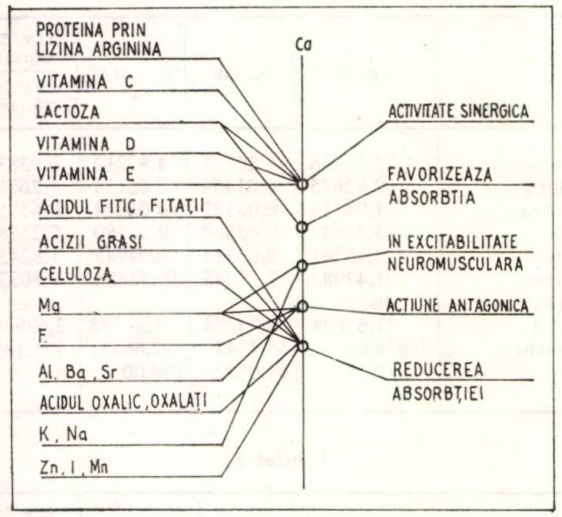


Fig. 3.

apei, în asigurarea echilibrului acidobazic al lichidelor biologice, în crearea potențialelor bioelectrice ale celulelor și, prin aceasta, în întreținerea excitabilității neuromusculare. Distribuția în organism este diferită, și anume sodiul se găsește în spațiul extracelular (inclusiv în os), în schimb potasiul ocupă aproape în exclusivitate spațiul intracelular. Influxul spre spațiul intracelular al potasiului are loc în timpul creșterii, al înlocuirii celulelor uzate odată cu formarea și stocarea glicogenului sub acțiunea corticosteroizilor și a testosteronului (Pintea, 1979). Efluxul de potasiu se realizează în timpul deshidratării, după o ingestie excesivă de apă și în timpul glicolizei (West, 1966 — citat de Pintea, 1979).

Conținutul în magneziu determinat din cele 3 probe este cuprins în intervalul 79,40956 — 125,71839 mg%.

Magneziul, în afară de țesutul osos, este prezent în mușchii scheletici, în cord, ficat, rinichi, splină etc. El participă în componența coenzimelor sistemelor respiratorii cu fier; împreună cu potasiul, el este un catalizator intercelular mitocondrial; intervine în hidroliza ATP-ului, este un activator al acetilcolinesterazei; intervine în reglarea tireocalcitoninei. În excitabilitatea neuromusculară, magneziul și calciul sînt depresori, carența lor determină o hiperexcitabilitate. În sînge, atît fracțiunea de calciu, cît și cea de magneziu se găsesc în cantități reduse.

Conținutul de microelemente a demonstrat că cuprul este prezent în probele cercetate între valorile 0,9267 și 1,98276 mg %.

Cuprul este un microelement esențial, concentrația lui în organismul animal fiind apreciată la 1,5—2,5 mg/kg. Repartizarea lui în diferite organe și țesuturi, mg/100 g, este următoarea: în ficat 0,710; în creier 0,400; în inimă 0,190; în rinichi 0,166; în splină 0,085; în sînge în mod normal se găsește în cantitate de 90—200 mg/100 ml, din care 80—160 mg în ser.

Cuprul intervine în procesele de oxidoreducere celulară, în metabolismul glucidelor, ajută la inactivarea toxinelor, mărește rezistența la infecții, participă împreună cu alte microelemente în procesul creșterii tisulare la cheratinizarea părului, la formarea mielinei în măduva osoasă, la osificare și în degradarea și sinteza acizilor grași. În figura 4 se redă interdependențele cuprului cu alte componente minerale.

Conținutul în mangan determinat este cuprins în intervalul 0,92675 — 1,98276 mg%.

Se găsește în cantitate relativ mică în corpul animalelor, conținutul cel mai ridicat se află în ficat (0,2 mg%), rinichi, splină, organe sexuale, oase și plasmă. Rolul metabolic al manganului se explică prin participarea lui în diferite sinteze și sisteme enzimatice: peptidaze, fosfataze, arginaze etc. Manganul participă la funcția antitoxică a fierului, la potențarea vitaminei C și la efectul hipoglicemian al adrenalinei.

Conținutul de fier determinat este cuprins în intervalul 1,43678 — 3,28849 mg%.

Fierul, atît după concentrația sa, dar mai cu seamă după funcțiile pe care le îndeplinește în organism, este considerat un microelement esențial. Prezența lui în sîngele animalelor a fost dovedită de Monghini încă din 1745. În organism, fierul este repartizat în fier heminic 78,2%, fier neheminic 16,1% și fier restant (neidentificat) 6—7%.

Principalele funcții ale fierului sînt: participarea la transferul sanguin al oxigenului și în respirația tisulară.

În determinările efectuate, conținutul de zinc a fost cuprins în intervalul 2,16741 — 6,46552 mg%. Zincul este prezent în organismul animal în concentrație de 20—30 mg/kg. Este prezent în ser, în eritrocite, leucocite, cantități mari se găsesc în ficat, pancreas, hipofiză, tiroidă, precum și în oase, dinți, piele și păr.

Zincul joacă un rol foarte important în structura unor enzime, cum ar fi: tiroxinaza, acetilcoenzima A, dehidrogenaza, fosfataza intestinală etc. a căror activitate o favorizează. El are rol de potențare a unor hormoni (insulina și vitamina B.1).

Din tabelele prezentate se constată valori supraunitare la sodiu, potasiu și mangan, în cazul probei I, și la sodiu, zinc, potasiu și cupru, pentru proba II

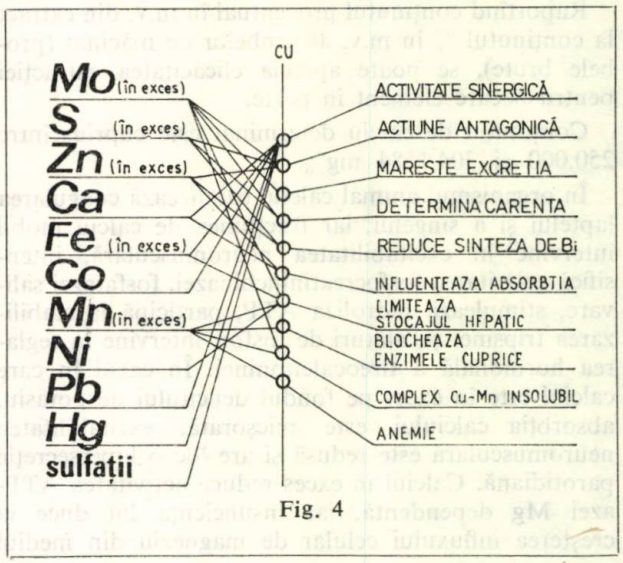


Fig. 4

În general, se observă că sodiul este elementul cel mai uşor extractibil din ambele probe. Reprezentările grafice indică, de asemenea, faptul că extractul hidroalcoolic este mai bogat în principii active minerale faţă de probele brute şi, în deosebi, pentru potasiu: mici abateri se observă doar la calciu şi fier.

Pentru extract se evidenţiază, totodată, prezenţa nichelului, apărut probabil în cursul procesului de atomizare.

Din analiza fructelor şi a extractului atomizat din Gleditschia triacanthos se constată prezenţa unor macro- şi microelemente în cantităţi care nu influenţează în mod negativ acţiunea terapeutică, fapt pentru care s-a întreprins un studiu mai amănunţit şi asupra altor componenţi chimici de natură organică.

Bibliografie

1. NENIŢESCU, C. D. Chimia generală, Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1972.
2. MACAROVICI, GH. Chimia anorganică (metale) Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
3. POPA, G. CROITORU, V. Chimie analitică cantitativă. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1971.
4. DRĂGULESCU, C., PETROVICI, E. Introducere în chimia anorganică modernă. Ed. Facla, Timişoara, 1973.
5. FELSZEGHY, E., ABRAHAM, A. Biochimie. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.

Intrat în redacţie: 14. VI. 1982

cronică

„Echilibre de faze în sisteme fluide".
Ploieşti, 5 noiembrie 1982

Facultatea de tehnologie şi chimizarea petrolului şi gazelor, din cadrul Institutului de petrol şi gaze din Ploieşti, a organizat, în ziua de 5 noiembrie 1982, o masă rotundă avînd ca subiect „Echilibre de faze în sisteme fluide". Această manifestare ştiinţifică a constituit o continuare a meselor rotunde organizate în anii anteriori de Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării din Ploieşti.

La lucrările mesei rotunde au participat cadre didactice din principalele centre universitare (Institutul politehnic—Iaşi, Institutul de petrol şi gaze, Institutul politehnic-Bucureşti), precum şi numeroşi cercetători şi specialişti de înaltă calificare din institute sau centre de cercetare şi proiectare (Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării-Ploieşti, Centrul de cercetări pentru fibre chimice-Săvineşti, Institutul de cercetări şi proiectări pentru epurarea apelor-Bucureşti, Centrul de chimie fizică-Bucureşti, Centrul de calcul al M.I.Ch.-Bucureşti, Centrul de cercetări pentru îngrăşăminte chimice-Craiova, Centrul de calcul al Combinatului chimic-Craiova).

Lucrările au fost deschise de prof. dr. ing. C. Strătulă, care a scos în evidenţă importanţa deosebită pentru majoritatea proceselor tehnologice a proceselor de separare şi, implicit, a echilibrelor de faze în sisteme fluide şi, în special, echilibrul lichid-vapori. După o scurtă trecere în revistă a principalelor rezultate obţinute de-a lungul anilor în acest domeniu, precum şi a îmbunătăţirii tehnicilor experimentale, au fost menţionate ca deosebit de utile lucrările privind obţinerea de date pentru sisteme de importanţă tehnologică. La deschiderea lucrărilor a luat cuvîntul şi prof. dr. ing. D. Săndulescu, rectorul Institutului de petrol şi gaze din Ploieşti, care a evidenţiat oportunitatea organizării acestei manifestări ştiinţifice, avînd în vedere sarcinile deosebite pe care le au de rezolvat cercetarea ştiinţifică şi proiecarea în actualul cincinal.

Tematica celor şase lucrări prezentate a cuprins în ansamblu preocupările din domeniu privind: ecuaţii de stare şi utilizarea lor, modele pentru soluţii, prelucrarea datelor experimentale, perfecţionări ale tehnicii experimentale şi noi date de echilibru. Comunicările prezentate în şedinţa plenară au fost: „Limita de încredere pentru parametrii utilizaţi în relaţiile de echilibru", de Gh. Panaitescu; „Date de echilibru lichid — vapori în sisteme binare cu ciclohexenă", de Gh. Mihăilă, C. Luca, D. Dranga, N. Bîlbă şi El. Ionescu; „Echilibrul lichid — vapori în sisteme binare", de A. Ionescu Comşa, R. Vîlcu şi Fr. Gothard; „Aplicarea modelului echilibrului interacţiunilor în sisteme moleculare restrînse pentru corelarea datelor de echilibru lichid — vapori de importanţă tehnologică", de V. Săvescu, G. Mocioacă, I. Duţescu, D. Gurgui şi V. Gherman; „Unele aspecte privind influenţa sulfatului de sodiu asupra curbei de echilibru apă—fenol", de C. Strătulă, Gh. Sburlea şi T. Mihai; „Modelul echilibrului interacţiunilor în sisteme moleculare restrînse", de V. Suărăjanu, Gh. Panaitescu, I. Dumitru şi Fr. Gothard.

Lucrările şi dezbaterile s-au desfăşurat într-un cadru organizatoric bine realizat, la discuţii luînd cuvîntul aproape toţi participanţii. Discuţiile purtate au imprimat un nivel ştiinţific ridicat acestei manifestări ştiinţifice. În încheierea lucrărilor s-a hotărît ca această masă rotundă să aibă loc anual, la începutul lunii decembrie.

D. I. MARCHIDAN

DIANA GIURGIU
ION POPESCU
VIORICA HAMCIUC

Reactivitatea compușilor aluminiu—organici față de baze Lewis.

III. Amide și fosfinamide de diarilaluminiu

C.Z. 547.559:541.124

S-a studiat reactivitatea compușilor de triarilaluminiu și diaril-aluminiu-difenilfosfine față de unele azometine. Prin reacția de adiție la gruparea reactivă —CH=N— s-au obținut compușii de tipul diarilaluminiu — amidelor și diarilaluminiu — fosfinamidelor. A fost studiată reacția de scinaare protolitică a legăturii Al—N și Al—P în compușii obținuți. Analizele chimice și spectrele IR confirmă mecanismele de reacție și structurile propuse.

The reactivity of triarylaluminium and diaryl-aluminium compounds was studied as against some azomethines. By the reaction of addition to the reactive group —CH=N—, diarylaluminiumamide and diarylalumi-niumphosphinamide compounds were obtained. The reaction of protolytic splitting of the Al—N and Al—P bonds in the compounds obtained was studied. The chemical analyses and the IR spectra prove the reaction mechanisms and the structures suggested.

Была изучена реакционная способность триарилалюминий- и диарилалюминий-дифенилфосфиновых соединений по отношению к некоторым азометинам. Реакцией присоединения к реактивной группировке —CH=И— были получены соединения типа диарилалюминий-амидов и диарилалюминий-фосфинамидов. Была изучена реакция протолитического ращепления связи Al—N и Al—P в полученных соединениях. Химический анализ и IR спектры подтверждают предложенные механизмы реакций и структуры.

Ca și derivații magneziu-organici, compușii aluminiu-organici pot reacționa cu azometine (baze Schiff) printr-un mecanism de adiție la dublă legătură a grupării —CH=N—.

Foarte binecunoscută este reactivitatea hidrurilor de dialchilaluminiu față de azometinele aciclice [2—6] conducînd la formarea unor derivați organoaluminiu-amidici de tip $R_2CH-N(R)-AlR'_2$ (R = alchil sau aril; R' = alchil). Raportul stoichiometric derivat aluminiu organic : azometină egal cu 1 : 2 determină formarea unui complex donor-acceptor intens colorat, prin coordinarea la atomul de aluminiu a celei de-a doua molecule de bază. Compușii heterociclici [4, 7] ce conțin gruparea —C=N—, cum sînt piridinele și chinolinele, reacționează ușor cu hidrurile de dialchilaluminiu formînd dialchilaluminiu-amide, produse cristaline incolore. Compușii de tip R_3Al (R = alchil sau aril) sînt, în general, mai puțin reactivi față de bazele Schiff, cu care formează numai complecși 1:1 [8, 9].

În același mod reacționează compușii R_3Al cu bazele piridinice. Complecșii cu piridinele metil-substituite (2-, 3-, 4-picolinele și 2, 4-lutidina) au fost transformați în derivați aluminamidici prin încălzire la 180°C, reacție pentru care s-a propus un mecanism de rearanjare intramoleculară [10].

În vederea stabilirii reactivității compușilor tri-organo-aluminiu R_3Al (R = fenil, tolil) și diorgano-alumin-fosfinici $(R_2Al-XR'_n)_2$, R fiind alchil sau aril; $X = P$; R' = fenil [11] față de compuși organici cu grupe funcționale ce conțin legătura multiplă carbon—azot, s-au studiat în continuare reacțiile dintre derivații aluminiu-organici și unele baze Schiff, obținute din anilină și aldehidele benzoică, crotonică și cinamică.

Trifenilaluminiul reacționează cu bazele Schiff în raportul molar aluminiu : bază egal cu 1 : 2, conducînd la formarea unor pulberi cristaline colorate de la galben la brun, stabile față de apă și oxigen. Combinațiile $R_2Al-PR'_2$ manifestă o reactivitate crescută față de compușii organici cu gruparea funcțională —CH=N— analoagă cu cea a hidrurilor aluminiu-organice, din punctul de vedere al mecanismului de scindare selectivă a legăturii Al—P și al adiționării

Dr. chim. DIANA GIURGIU, dr. chim. ION POPESCU și chim. VIORICA HAMCIUC, Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

fragmentelor R_2Al- şi PR'_2- la legătura dublă C=N, conducînd la formarea unor derivaţi aluminiu-fosfinamidici.

Partea experimentală

Trifenilaluminiul şi tri-*p*-tolilaluminiul au fost sintetizaţi după metoda Krause-Dittmar [12], iar tri-*i*-butilaluminiul a fost obţinut din comerţ. Compuşii aluminiu diorgano-difenilfosfinici [1, 11] au fost preparaţi prin acţiunea difenilfosfinei asupra derivatului aluminiu-organic corespunzător. Bazele Schiff au fost obţinute prin reacţia anilinei cu aldehidele corespunzătoare şi recristalizare din amestec benzen-eter. Toate operaţiile de sinteză au fost efectuate în atmosferă inertă. S-au utilizat solvenţi anhidrizaţi. Masele moleculare au fost determinate crioscopic în benzen. Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru Unicam SP 200, pentru domeniul 3500—650 cm^{-1}, şi cu un spectrofotometru Perkin Elmer 621, pentru domeniul 800—300 cm^{-1}, pe probe pastilate cu KBr sau în suspensie în nujol.

Pentru sinteza complecşilor R_3Al cu baze Schiff se dă ca exemplu modul de obţinere a complexului trifenilaluminiul cu benzilidenanilina.

$$(C_6H_5)_3Al.2(C_6H_5)N=CHC_6H_5$$

Într-un vas Schlenk de 150 ml s-a tratat sub curent de azot 1,3 g (0,005 moli) trifenilaluminiu în 20 ml benzen anhidru cu 1,8 g (0,01 moli) benzilidenanilină suspendată în benzen. Amestecul de reacţie a fost refluxat 5 ore. Soluţia colorată la început în galben-portocaliu devine la sfîrşit roşie. După îndepărtarea benzenului şi uscare în vid, reziduul a fost reluat cu *n*-heptan şi agitat puternic. Se separă un produs pulverulent galben-roşcat, care a fost spălat de 3—4 ori cu porţiuni mici de benzen-heptan, apoi uscat la vid. Compusul este solubil în benzen şi toluen, insolubil în eter de petrol, hexan, heptan. Rezultatele analizelor elementare sînt prezentate în tabelul 1.

Compuşii de adiţie ai aluminiu diorgano-difenilfosfine cu bazele Schiff au fost obţinuţi în raport stoichiometric 1:1 după metoda descrisă.

Rezultate şi discuţii

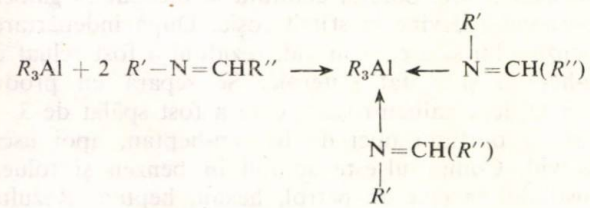
În vederea stabilirii reactivităţii combinaţiilor R_3Al şi $(R_2Al-PR'_2)_2$ faţă de baze Lewis, s-a studiat comportarea acestora în prezenţa unor compuşi organici funcţionali care conţin legătura multiplă carbon—azot. Datorită caracterului nesaturat al grupării funcţionale —HC=N— şi prezenţei în moleculă a unui atom electrono-donor, azometinele constituie parteneri de reacţie deosebit de interesanţi pentru combinaţiile aluminiu-organice.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALITICE ALE COMPUŞILOR SINTETIZAŢI

Nr.	Compus	Culoare	P.t. °C	Analize elementare							
				Al %		N %		P%		M	
				găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat
1	$(C_6H_5)_3Al\cdot 2N(C_6H_5)CHC_6H_5$	galben-portocaliu	240	4,39	4,35	4,08	4,51	—	—	683	620
2	$(C_6H_5)_3Al\cdot 2N(C_6H_5)CH-CH=CHC_6H_5$	galben-brun	250 desc	4,64	4,00	3,95	4,16	—	—	711	672
3	$(C_6H_5)_3Al\cdot 2N(C_6H_5)CH-CH=CHCH_3$	galben	225	5,64	5,73	5,45	5,99	—	—	428	471
4	$(C_6H_5)_2Al-N(C_6H_5)CH-C_6H_5$ $\vert$ $P(C_6H_5)_2$	galben-portocaliu	286	4,55	4,93	2,24	2,56	5,76	5,67	591,5	547
5	$(C_6H_5)_2Al-N(C_6H_5)CH-CH=CHC_6H_5$ $\vert$ $P(C_6H_5)_2$	galben	270	5,08	4,98	2,45	2,43	6,21	5,74	522	574
6	$(C_6H_5)_2Al-N(C_6H_5)CH-CH=CHCH_3$ $\vert$ $P(C_6H_5)_2$	galben-portocaliu	235	5,07	5,29	2,75	2,74	5,25	5,88	439	511
7	$(C_4H_9)_2Al-N(C_6H_5)CH-C_6H_5$ $\vert$ $P(C_6H_5)_2$	galben	215	7,19	6,98	3,02	3,61	7,82	8,00	409	397
8	$(C_4H_9)_2Al-N(C_6H_5)CH-CH=CHC_6H_5$ $\vert$ $P(C_6H_5)_2$	galben	200 desc	5,27	5,06	2,46	2,62	6,03	5,81	507	533
9	$(C_4H_9)_2Al-N(C_6H_5)CH-CH=CHCH_3$ $\vert$ $P(C_6H_5)_2$	galben-portocaliu	210 desc	5,68	5,73	2,45	2,97	6,30	6,57	500	471
10	$(CH_3C_6H_4)_2Al-N(C_6H_5)CHC_6C_5$ $\vert$ $P(C_6H_5)_2$	galben-brun	240	4,17	4,68	2,76	2,43	5,86	5,39	612	575

Trifenilaluminiul reacţionează cu azometinele aciclice în raportul molar 1:2, cu formarea unor compuşi stabili, cu o compoziţie bine determinată. S-a propus următoarea schemă de reacţie:



$R = C_6H_5-$

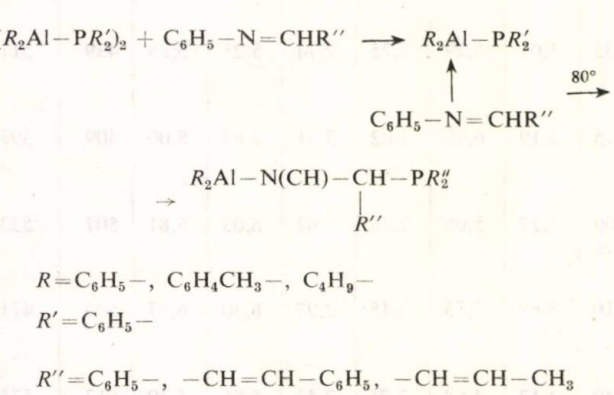
$R' = C_6H_5-$

$R'' = C_6H_5-$, $-CH=CHC_6H_5$, $-CH=CHCH_3$

Valabilitatea acestei reacţii este determinată de acceptarea ideii existenţei atomului de aluminiu pentacoordinat, în cazul complecşilor R_3Al cu azometine acest fapt fiind susţinut atît de rezultatele analizelor elementare, care indică raportul Al:N de 1:2, cît şi de absorbţiile în IR.

Spectrele de absorbţie în IR prezintă benzi caracteristice grupării $-C=N-$aril în domeniul 1600–1580 cm^{-1}. Poziţia diferită de cea a maximului de absorbţie caracteristic grupării azometinice în bazele Schiff (1625 cm^{-1}) [13] se poate atribui coordinării bazei Schiff prin atomul de azot la trifenilaluminiu, fapt ce are drept consecinţă descreşterea caracterului de dublă legătură [14]. Absenţa unor maxime de absorbţie în domeniul 520 şi 470 cm^{-1}, atribuite în literatură vibraţiilor legăturii Al—N [15], poate justifica mecanismul de reacţie propus pentru formarea complexului donor-acceptor, care conţine atomul de aluminiu pentacoordinat. Existenţa atomului de aluminiu pentacoordinat în unii complecşi donor-acceptor, deşi controversată în literatură, a fost dovedită în cazul unor complecşi ai compuşilor trialuminiu organici cu baze bidentate sau cu două molecule de bază [16–18].

Compuşii aluminiu diorgano-fosfinici reacţionează în cantităţi echimoleculare cu azometinele, în sensul unei reacţii de adiţie la dubla legătură. Ca şi în cazul reacţiei compuşilor $R_2Al\text{-}PR'_2$ cu nitrilii [1], s-a formulat un mecanism de reacţie în două etape:



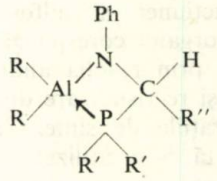
$R = C_6H_5-$, $C_6H_4CH_3-$, C_4H_9-

$R' = C_6H_5-$

$R'' = C_6H_5-$, $-CH=CH-C_6H_5$, $-CH=CH-CH_3$

În prima fază are loc formarea unui complex donor-acceptor 1:1 între forma monomeră, activată prin disocierea dimerului $(R_2Al-PR'_2)_2$, şi molecula organică (prin atomul de azot al grupei reactive). În cea de-a doua fază, reacţia este definitivată printr-o rearanjare intramoleculară, în care scindarea legăturii Al—P şi adiţionarea la dubla legătură a fragmentelor AlR'_2- şi PR_2- necesită o energie mult mai ridicată (80°C).

Compuşilor obţinuţi li s-a atribuit structura chelatică de tipul:



Această structură care conţine atomul de fosfor tetracoordinat îşi găseşte justificare din punct de vedere steric, deoarece cei doi radicali organici legaţi prin gruparea $-CH=N-$ nu sînt în acelaşi plan şi formează un unghiu ce variază de la 35 pînă la 55° [19, 20]. În urma adiţionării $-PR'_2$ la azometină, poziţia atomului de fosfor este convenabil plasată în apropierea atomului de aluminiu şi permite formarea unei legături coordinative Al ← P cu închiderea unui ciclu de patru atomi.

Tabelul 2

PRINCIPALELE ABSORBŢII ÎN IR ALE COMPUŞILOR R_3Al. 2-AZOMETINĂ

Compusul	$-HC=CH-$, cm^{-1}	$-N=CH-$,* cm^{-1}	CH*, cm^{-1}	C—C*, cm^{-1}	Al—C_6H_5, cm^{-1}
1	—	1600	3040	1580 1318	680 330
2	1690 1580	1605	3040	1585 1320	680 330
3	1685 1580	1600	3090	1580 1320	680 330

* Benzi caracteristice grupării fenil

Spectrele de absorbţie în IR ale compuşilor obţinuţi (tabelul 3) indică modificări faţă de compuşii complecşi $R_3Al.2$ azometină. Absenţa benzii caracteristice din domeniul 1625 cm^{-1}, atribuită vibraţiei legăturii $-CH=N-$, este compensată de prezenţa unui maxim de absorbţie în regiunea 1360–1340 cm^{-1}, atribuit în mod frecvent legăturii N—C din aminele terţiare aromatice (1360–1310 cm^{-1}) [21]. De asemenea, compuşii care conţin sistemul $-C=CH-$ $-CH=N-$ prezintă maxime de absorbţie în regiunea 1685 şi 1570 cm^{-1}, atribuite conjugării existente în sistem.

Analiza spectrului de absorbţie în IR al compuşilor studiaţi indică un maxim de absorbţie intens în regiunea 1445–1420 cm^{-1}, atribuit legăturii P—fe [22] (1450–1435 cm^{-1}), şi două maxime, la 1290 şi 1160 cm^{-1}, atribuite atomului de fosfor tetracoordinat.

În regiunea 800—400 cm^{-1} apare o absorbție intensă la 470 cm^{-1} caracteristică legăturii Al—N [23] și un număr de maxime care au fost atribuite legăturii Al—fenil.

Tabelul 3

PRINCIPALELE ABSORBȚII ÎN IR ALE COMPUȘILOR ALUMINIU DIORGANO — FOSFINAMIDE

Compusul	—N=CH—, cm^{-1}	—CH—CH—, cm^{-1}	—N—Ph, cm^{-1}	—P—Ph, cm^{-1}	Al—C, cm^{-1}	Al—P, cm^{-1}	Al—N, cm^{-1}
				1430	685		
4		—	1360	1290	420	—	470
				1160	330		
				1445	685		
5	—	1685	1340	1295	420	—	470
				1160	330		
				1435	685		
6	—	1685	1340	1295	420	—	470
				1160	335		
				1435	680		
7	—	—	1360	1290	440	—	475
				1155	320		
				1435	680		
8	—	1670	1340	1290	560		470
				1155	440		
				1440	680		
9	—	1670	1345	1290	560	—	475
				1160	450		
				1420	685		
10	—	—	1340	1295	440	—	470
				1160	330		
				1435	680	760	—
11*	—	—	—	1290	440	650	
				1160		430	—
12**	1625	—	—	—	—	—	—
	1590						
13***	1647	1690	—	—	—	—	—
		1580					

* $(C_6H_5)_2AlP(C_6H_5)_2$
** $(C_6H_5)N{=}CH{-}C_6H_5$
*** $(C_6H_5)N{=}CH{-}CH{=}CHC_6H_5$

Combinațiile complexe R_3Al.2-azometină sînt stabile față de apă, și numai prin acțiunea prelungită a acesteia la temperatura camerei se descompun. Este afectată numai partea aluminiu-organică din molecula complexului care se descompune cu formare de $Al(OH)_3$. Acțiunea hidrolitică a apei asupra derivaților aluminiu diorgano-aminofosfinici produce scindarea legăturii Al—N și formarea unui compus aminofosfinic instabil în prezența apei. Din amestecul rezultat din reacția de hidroliză a fost identificat acidul difenilfosfinic $(C_6H_5)_2PO(OH)$, cu punct de topire la 196°C.

Bibliografie

1. GIURGIU, D. și POPESCU, I. Rev. Roumaine Chim. **21**, 1976, p. 1373.
2. NEUMANN, W. P., Angew Chem. **69**, 1957, p. 730.
3. NEUMANN, W. P., Liebigs Ann, Chem, **667**, 1963, p. 1.
4. NEUMANN, W. P., Angew. Chem. **70**, 1958, p. 401
5. NEUMANN, W. P., Liebigs Ann, Chem. **618**, 1958 p. 90.
6. NEUMANN, W. P., Liebigs Ann, Chem. **629**, 1960 p. 23.
7. NESMEYANOV, A. N. și NOVIKOVA, N. N., Izvest Arak. Nauk S.S.S.R. Oldel. khim. Nauk 1942, p. 372.
8. BENDER, M. BUCZKOWSKI, Z. și PLENKIEWICZ, J, Bull, Akad. polon. Sci. Ser. Sci. Chim. **17**, 1969, p. 637.
9. JEFFERY, E. A, MEISTERS, A., și MOLE, T, Tetrahedron, **25**, 1969, p. 741.
10. GIURGIU, A., CIOBANU, A., BOSTAN, M., și POPESCU, I., Rev. Roumaine chim. **13**, 1968, p. 943.
11. GIURGIU, D., CIOBANU, A., POPESCU, I., BOSTAN, M., VOICULESCU, N., și ROMAN, L, Rev. Roumaine Chim. **15**, 1970, p. 1581; GIURGIU, D. „Combinații diorganoaluminiu-fosfine, reactivitatea față de unele baze Lewis", teză de doctorat, Iași 1974, p. 74.
12. KRAUSE, E. A., și DITTMAR, P., Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1930, p. 2401.
13. FABIAN, J., LEGRAND, M, și POIRIER, P., Bull. Soc. Chim. France 287, 1956, p. 1499.
14. SUYDAM, F. H, Analyt. Chem. 35, 1963, p. 193.
15. BEACHELEY, O. T. și COATES, G. E, J. Chem. Soc. 1965, p. 3241
16. FETTER, N. R. și BARTOCHA, B, Canad. J. Chem. **39**, 1961, p. 2001
17. THILE, K. H, MULLER, H. K și BRUSER, W, Z. anorg. Chem. 345, 1966, p. 194
18. FETTER, N. R., BARTOCHA, B., BRINKMANN, F. E. și MOORE, D. W. Canad. J. Chem. **41**, 1963, p. 1359.
19. HOULDEN, S. A. și CSIMMODIA, I. C., Tetrahedrom **25**, 1969, p. 1137
20. BURGI, H. B. și DUNITZ, J. D., Coll Czech, Chem. Comm. 9, 1969, p. 472.
21. COLTHUP, J. J. Opt. Soc. Amer. **40**, 1950, p. 397 cf. L. J. Bellamy Infrared Spectra of Complex Molecules" Methuen Co; London, 1958, p. 257.
22. CLEMENS, D. F., SISLER, H. H. și BREY, W. S., Inorg. Chem. 5, 1966, p. 527.
23. LAUBENGAYER, A. W., WADE, K. și LENGNICK., G. Inorg. Chem. 1, 1962, p. 632.

Intrat în redacție: 10. II. 1981

recenzii

FL. BADEA: **„Reactivitatea chimică și stereochimie"**. Ed. științifică și enciclopedică, București, 1982, 133 pag.

Broșura „Reactivitate chimică și stereochimie", apărută în colecția „Știința pentru toți", continuă o lucrare editată în anul 1981 și care se referă la structura chimică și stereochimie.

Autorul, cunoscut printre inginerii chimiști ca un specialist în mecanismele de reacție ale chimiei organice, își pune problema dezvoltării unui material științific, care prin conținut și formă să poată fi accesibil unui public larg de cititori, care se interesează de ultimele cuceriri ale științei chimice organice.

Lucrarea cuprinde trei capitole, în care sînt tratate, pe rînd, reactivitatea chimică, factorii care determină reactivitatea chimică și legătura intimă ce există între stereochimie și reactivitatea chimică.

Utilizînd un exemplu din viața cotidiană, autorul explică, în primele pagini ale broșurii, noțiunile de reacție chimică, reactant, catalizator și mediu chimic și fizic al unei reacții chimice.

În continuare, lucrarea se preocupă de efectul termic al reacțiilor chimice, cunoscute ca procese endoterme și exoterme. Este studiat pe larg procesul arderii substanțelor organice, subliniindu-se aspectele economice ale acestuia.

Un subcapitol ce poate interesa în egală măsură un specialist în materie de chimie organică și un neinițiat, este cel ce se referă la noțiunea de energie de activare. De asemenea, atrag atenția, prin claritatea expunerii și logica demonstrației științifice, subcapitolele ce tratează despre cinetica chimică și parametrii de activare.

În continuare, autorul descrie succint, dar suficient pentru înțelegerea problemelor în discuție, factorii care determină reactivitatea chimică.

Sînt trecuți în revistă reactanții nucleofili, electrofili și radicalici, este remarcat rolul dizolvantului într-o reacție chimică și este subliniată ideea că împărțirea în reactant și substrat este arbitrară, deoarece ceea ce numim la un moment dat substrat, poate fi la fel de bine denumit reactant.

În ultimul capitol, autorul descrie pe larg influența factorului stereochimic asupra reactivității chimice.

Față de celelalte capitole ale lucrării, acesta din urmă este expus la un nivel științific mai ridicat, pornindu-se de la ideea că cititorul celor două broșuri a reușit să se familiarizeze deja cu noțiunile și problemele ridicate de reactivitatea chimică. Definirea noțiunilor mai greu accesibile de stereochimie statică și dinamică se face utilizînd grupele de simetrie și modelele stereochimice.

Lucrarea se încheie cu descrierea proceselor tehnologice care sînt influențate de factorii stereochimici și, în mod deosebit, a proceselor enzimatice.

În concluzie, lucrarea recenzată, beneficiind de o expunere clară și de un stil antrenant, poate interesa în egală măsură specialistul (inginerul chimist, cercetătorul, profesorul chimist), cît și publicul larg, neinițiat în tainele chimiei moderne.

F. IORDACHE

CORNELIU ONISCU
ȘTEFAN UNGUREANU

Studiul cinetic și modelarea procesului de esterificare a acidului fenilacetic cu alcool etilic

C.Z. 547.586.2; 66.095.1

Se prezintă rezultatele studiului cinetic al procesului de esterificare a acidului fenilacetic cu alcool etilic. Prin modelarea procesului pe calculator analogic MEDA-T s-au determinat parametrii optimi ai procesului de esterificare a acidului fenilacetic cu alcool etilic și s-a stabilit ecuația de proiectare a reactorului.

The results of the kinetic study of the process of phenyl-acetic acid esterification with ethanol are presented. The optimum parameters of the process of phenyl-acetic acid esterification with ethanol were determined by modelling the process on analogue computer MEDA-T and the equation of the design of the reactor was established.

Излагаются результаты кинетического изучения процесса этерификации фенилуксусной кислоты с этиловым спиртом. Моделированием процесса на аналоговом калькуляторе MEDA-T были определены оптимальные параметры процесса и установлено уравнение проектирования реактора.

Esterul etilic al acidului fenilacetic este un intermediar utilizat curent pentru obținerea diverselor produse organice de sinteză printre care: tolazolinul, medicament utilizat în tratamentul tulburărilor vasculare periferice, fenobarbitalul, unul dintre cele mai utilizate medicamente barbiturice cu acțiune hipnotică și sedativă [1], acidul-(4-ureidosulfonil)-fenilacetic și 4-(ureidosulfonil)-fenilacetil ureea [2] produse cu acțiune anticonvulsivantă.

În prima parte a lucrării se face o analiză cinetică a procesului de esterificare a acidului fenilacetic cu alcool etilic, iar apoi, pe baza datelor cinetice obținute, se face modelarea procesului de esterificare și stabilirea parametrilor optimi.

1. Analiza cinetică

Esterificarea acidului fenilacetic cu alcool etilic are loc conform reacției:

$$C_6H_5-CH_2-COOH + C_2H_5OH \underset{k_{-2}}{\overset{k_{+2}}{\rightleftarrows}} C_6H_5-CH_2-COOC_2H_5 + H_2O$$

Studiul cinetic al procesului de esterificare a fost realizat în următoarele condiții:

— raport molar acid fenilacetic: alcool etilic, 1:10;
— temperatura de lucru, 78°C;
— catalizator H_2SO_4 monohidrat luat în proporție de 0,5% față de alcool;
— puritatea reactanților: alcool etilic, 95,57% și acid fenilacetic, 98%.

Dr. ing. CORNELIU ONISCU și dr. ing. ȘTEFAN UNGUREANU, Institutul politehnic — Iași, Facultatea de tehnologie chimică.

Variația concentrației reactanților în timpul procesului de esterificare s-a determinat prin înghețarea reacției și titrarea acidității cu soluție de NaOH N/10, iar valorile obținute sînt redate în tabelul 1.

Viteza procesului de esterificare este descrisă prin ecuația:

$$\frac{dC_x}{d\tau} = k_{+2}(C_{A_0} - C_x)(C_{B_0} - C_x) - k_{-2}C_x(C_{c_0} + C_x); \quad (1)$$

sau:

$$\frac{dC_x}{d\tau} = k_{+2}\left[(C_{A_0} - C_x)(C_{B_0} - C_x) - \frac{k_{-2}}{k_{+2}} C_x(C_{c_0} + C_x)\right] \quad (2)$$

La echilibru ($\tau \to \tau_{echil}$ și $C_x \to C_{x\,echil}$) viteza procesului de acumulare a esterului se anulează. Deci, $dC_x/d\tau = 0$ de unde rezultă:

$$\frac{k_{-2}}{k_{+2}} = \lim_{\substack{\tau \to \tau_{echil} \\ C_x \to C_{x\,echil}}} \frac{(C_{A_0} - C_x)(C_{B_0} - C_x)}{C_x(C_{c_0} + C_x)}. \quad (3)$$

Prin reprezentarea grafică a raportului concentrațiilor în funcție de timp (fig. 1) se determină raportul constantelor de viteză $k_{-2}/k_{+2} = 0{,}39$, iar prin integrarea ecuației (2) rezultă:

$$k_{+2}\tau = \int \frac{dC_x}{C_x^2\left(1 - \frac{k_{-2}}{k_{+2}}\right) - C_x\left(C_{A_0} + C_{B_0} + C_{c_0}\frac{k_{-2}}{k_{+2}}\right) + C_{A_0}C_{B_0}} \quad (4)$$

Tabelul 1

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI ÎN FUNCȚIE DE TIMP

Nr. crt.	τ, h	C_x, mol/l	$C_{A_0} - C_x$, mol/l	$C_{B_0} - C_x$, mol/l	$C_{c_0} + C_x$, mol/l	$\frac{(C_{A_0} - C_x)(C_{B_0} - C_x)}{C_x (C_{c_0} + C_x)}$	η, %
1	0	0	1,4804	14,1389	1,6749	12,497	0
2	0,25	0,9329	0,5475	13,2060	2,6078	2,972	63,0
3	0,55	1,1840	0,2964	12,9549	2,8589	1,134	79,9
4	0,75	1,2746	0,2058	12,8643	2,9495	0,7042	85,9
5	1,0	1,2886	0,1918	12,8503	2,9635	0,6454	87,0
6	2,0	1,3165	0,1639	12,8224	2,9914	0,5336	88,9
7	3,0	1,3304	0,1500	12,8085	3,0053	0,4805	89,8
8	4,0	1,3514	0,1290	12,7875	3,0265	0,4033	91,2
9	5,0	1,3524	0,1280	12,7865	3,0275	0,3997	91,3
10	6,0	1,3532	0,1272	12,7857	3,0281	0,3968	91,4

Notînd:

$$A = 1 - \frac{k_{-2}}{k_{+2}}$$

$$B = -\left(C_{A_0} + C_{B_0} + C_{c_0} \frac{k_{-2}}{k_{+2}}\right) \qquad (5)$$

$$C = C_{A_0} \cdot C_{B_0}$$

rezultă:

$$k_{+2}\tau = \int \frac{dC_x}{AC_x^2 + B\,C_x + C} \qquad (6)$$

Forma integrată a ecuației (6), care permite calculul constantei vitezei de reacție la esterificarea acidului fenilacetic, este:

$$k_{+2} = \frac{1}{\tau} \frac{1}{\sqrt{B^2 - 4AC}} \ln \frac{B + 2AC_x - \sqrt{B^2 - 4AC}}{B + 2AC_x + \sqrt{B^2 - 4AC}} + C_1 \qquad (7)$$

ultima expresie reprezintă ecuația unei drepte de forma:

$k_{+2}\tau = \Phi_{(x)} + C_1$ în care τ este variabila independentă iar $C_{x(\tau)}$ variabila dependentă. Stabilind experimental perechi de valori $C_{x,\tau} - \tau$ și introducîndu-le în ecuația (7), împreună cu valorile inițiale ale concentrațiilor (C_{A_0}, C_{B_0}, C_{c_0}) și a raportului constantelor de viteză:
($k_{-2}/k_{+2} = 0{,}39$) se obțin datele din tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE FUNCȚIEI $\Phi(x)$

Nr. crt.	τ, h	C_x, mol/l	$\Phi(x)$
1	0	0	0,200
2	0,25	0,9329	0,2774
3	0,50	1,1840	0,3385
4	0,75	1,2746	0,3898
8	1,00	1,2886	0,4028
6	2,00	1,3165	0,4399
7	3,00	1,3304	0,4703
8	4,00	1,3514	0,59914
9	5,00	1,3524	0,6202
10	6,00	1,3532	0,6436

Prin reprezentarea ecuației (7) în coordonatele $\Phi_{(x)} - \tau$ se trasează dreapta din figura 2, din a cărei pantă se determină valoarea constantei de viteză la esterificarea acidului fenilacetic cu alcool etilic, iar apoi valoarea constantei de viteză a reacției inverse și a constantei de echilibru (tabelul 3).

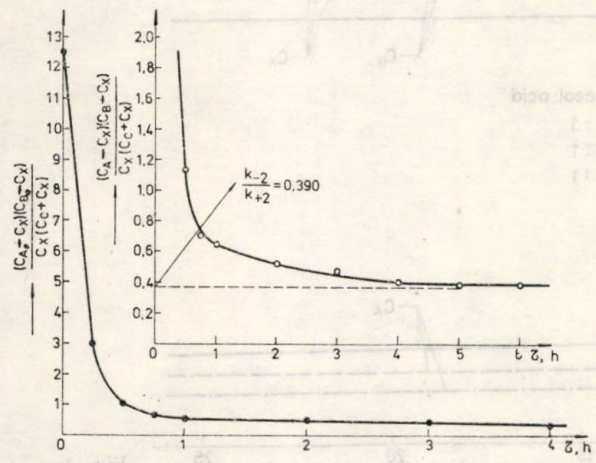


Fig. 1

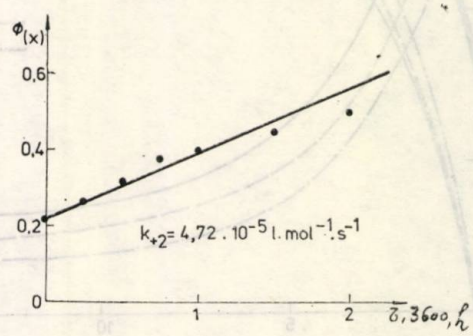


Fig. 2

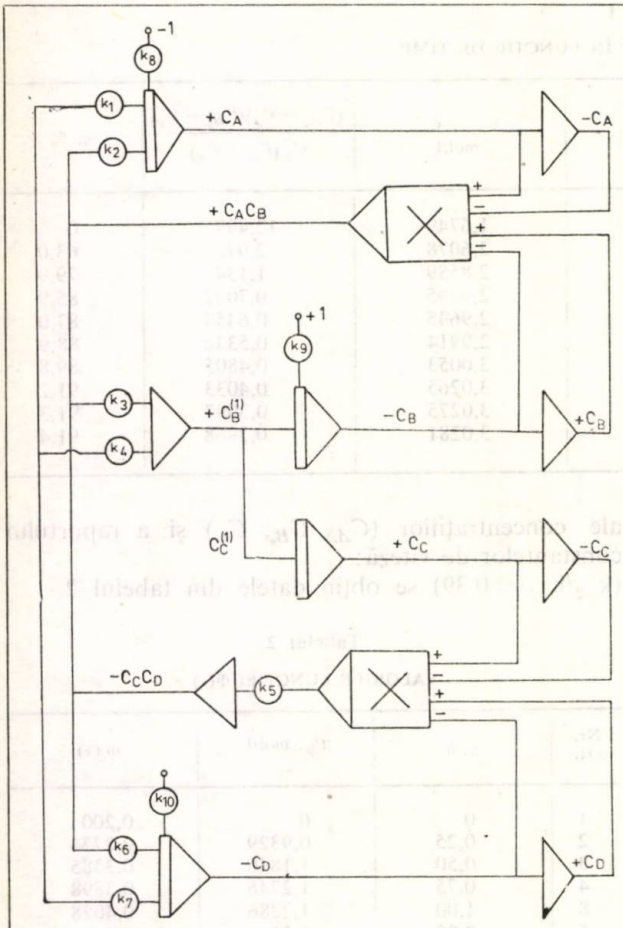


Fig. 3

Tabelul 3

VALORILE CONSTANTEI DE ECHILIBRU ŞI A CONSTANTELOR DE VITEZĂ LA ESTERIFICAREA ACIDULUI FENILACETIC CU ALCOOL ETILIC

k_{+2}, $l.mol^{-1}.s^{-1}$	k_{-2}, $l.mol^{-1}.s^{-1}$	K_c
$4{,}72.10^{-5}$	$1{,}82.10^{-5}$	2,593

2. Modelarea procesului

Modelarea procesului de esterificare s-a realizat pe calculatorul analogic MEDA-T.

Procesul de esterificare a acidului fenilacetic cu alcool etilic se realizează în regim izoterm, iar vitezele de transformare a componenţilor reacţiei sînt descrise de sistemul de ecuaţii diferenţiale:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{dC_x}{d\tau} = \frac{dC_e}{d\tau} = k_{+2}\,C_A C_B - k_{-2} C_x C_e \tag{8}$$

Concentraţiile iniţiale şi cele maxime ale componenţilor sînt:

$$C_{A_0} = 1{,}4804 \text{ mol/l} \qquad C_{A_{max}} = 1{,}4804 \text{ mol/l}$$
$$C_{B_0} = 14{,}1389 \text{ mol/l} \qquad C_{B_{max}} = 14{,}1389 \text{ mol/l}$$
$$C_{x_0} = 0 \qquad C_{x_{max}} = 1{,}4804 \text{ mol/l} \tag{9}$$
$$C_{e_0} = 1{,}6749 \text{ mol/l} \qquad C_{e_{max}} = 3{,}1553 \text{ mol/l}$$

Scalarea în amplitudine s-a realizat prin metoda normalizării [3], iar normele au fost alese conform relaţiei:

$$N_e \geqslant \max\,[\,|\,C_{max}\,|\,] > 0 \tag{10}$$

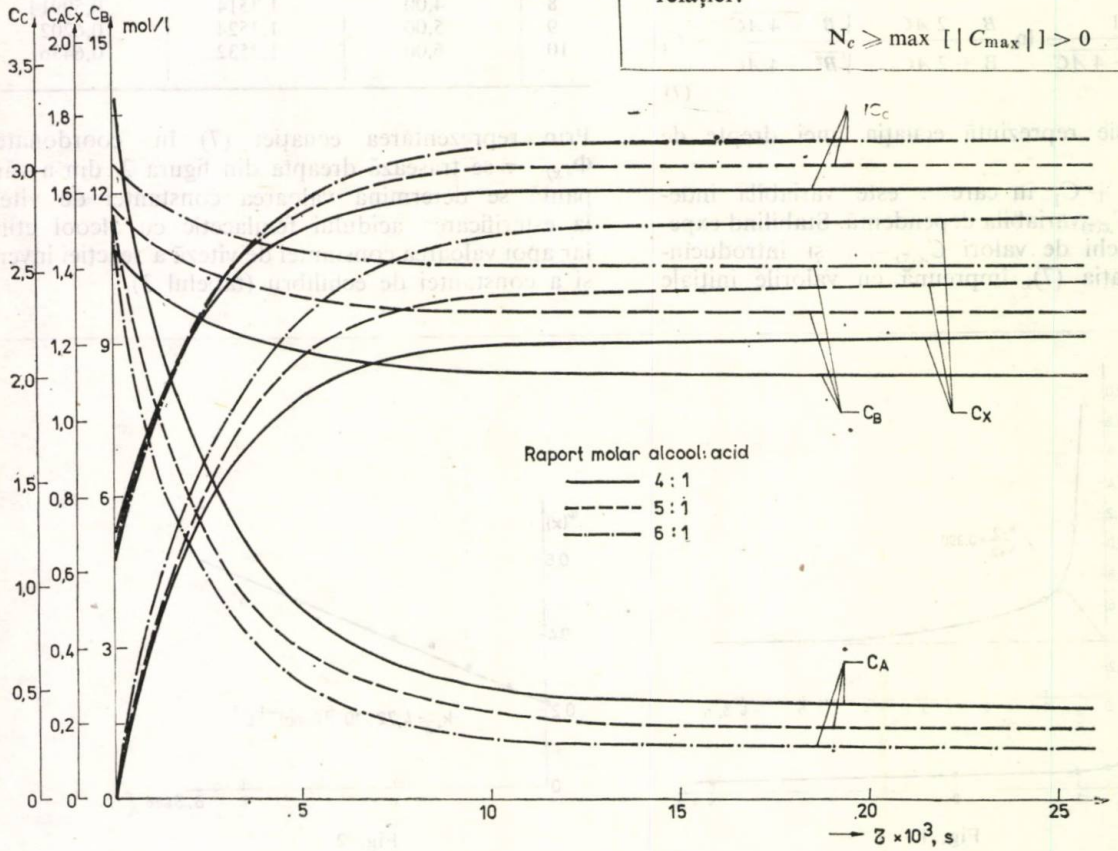


Fig. 4

Tabelul 4

COMPOZIŢIA MASEI DE REACŢIE

Denumirea	Masa moleculară	Compoziţia masei de reacţie			
		iniţială		momentană	finală
		kg/kg	kmoli/m³	kmoli/m³	kmoli/m³
Acid fenilacetic (C_A)	136	0,320	2,12	$2,12(1-X_A)$	0,2968
Alcool etilic (C_B)	46	0,650	12,729	$12,729-2,12\ X_A$	10,906
Ester ($C_x = C_{A_0} X_A$)	164	0,0	0,0	$2,12\ X_A$	1,8232
Apă ($C_c = C_{c_0} + C_{A_0} X_A$	18	0,028	1,44	$1,44 + 2,12\ X_A$	3,2632

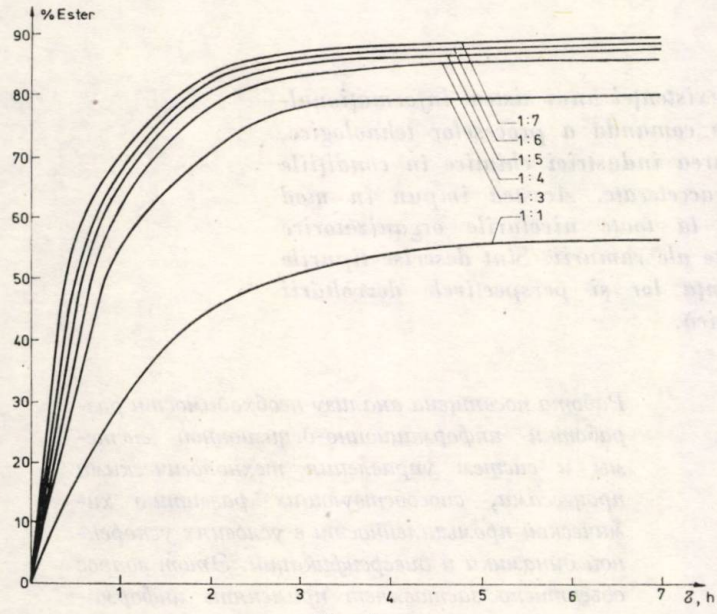


Fig. 5.

Pentru derivatele variabilelor, normele se pot lua [3]:

$$N_{C_A}^{(1)} = N_{C_B}^{(1)} = N_{c_x}^{(1)} = N_{c_c}^{(1)} = 1 \tag{11}$$

iar ecuaţiile de maşină fără scalare în timp sînt de forma:

$$-C_A^{(1)} = -C_B^{(1)} = C_x^{(1)} = C_c^{(1)} = k_{+2} N_{C_A} \cdot N_{C_B} \cdot C_A C_B - k_{-2} N_{C_x} \cdot N_{C_c} \cdot C_x C_c \tag{12}$$

Coeficienţii integratorilor se calculează cu relaţia (13), realizînd astfel şi scalarea în timp:

$$\beta_i = \frac{N_c^{(1)}}{N_c} \cdot \frac{1}{a_t} \tag{13}$$

În relaţia (13) a_t reprezintă factorul de scară pentru timp, iar valoarea aleasă pentru el este $a_t = 10^{-3}$ s de maşină/s timp real.

Cu aceste date schema principială de calcul realizată pe calculatorul analogic MEDA-T este cea prezentată în figura 3.

Simulînd acum pe calculator procesul de esterificare a acidului fenilacetic cu alcool etilic, la diverse rapoarte molare, se trasează curbele de variaţie a concentraţiei reactanţilor şi a produselor de reacţie. O parte din aceste curbe sînt prezentate în figura 4.

În funcţie de valorile obţinute pentru C_x, corespunzătoare diferitelor rapoarte molare, s-a calculat randamentul în ester iar rezultatele sînt prezentate în figura 5.

Din analiza acestor rezultate se poate conchide că raportul optim dintre acidul fenilacetic şi alcoolul etilic este 1:6.

Pentru acest raport molar gradul de transformare al acidului fenilacetic în ester este de 86%, iar compoziţia iniţială, momentană şi finală a masei de reacţie este redată în tabelul 4.

Timpul de reacţie pentru reactorul cu funcţionare periodică poate fi determinat cu relaţia:

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \tag{14}$$

Exprimînd viteza de reacţie funcţie de compoziţia masei de reacţie, redată în tabelul 4, rezultă:

$$\tau = \frac{2,12}{4,72 \cdot 10^{-5}} \cdot \int_0^{0,86} \frac{dx_A}{2,12(12,729-2,12x_A)(1-x_A) - \frac{2,12x_A(1,44+2,12x_A)}{2,593}} \tag{15}$$

După integrarea ecuaţiei (15) se obţine, pentru timpul de reacţie în proces discontinuu, valoarea de 2,56 h. Această valoare reprezintă timpul optim de reacţie şi este mărimea de proiectare a reactorului de esterificare a acidului fenilacetic cu alcool etilic.

Concluzii

S-a studiat cinetica procesului de esterificare a acidului fenilacetic cu alcool etilic determinîndu-se constanta de echilibru şi constantele de viteză.

S-a stabilit pe calculator analogic MEDA-T influenţa concentraţiei reactanţilor asupra vitezei procesului.

Notaţii

C_{A_0}, C_A — concentraţia iniţială şi momentană a acidului fenilacetic, mol/l.
C_{B_0}, C_B — concentraţia iniţială şi momentană a alcoolului etilic, mol/l.
C_{c_0}, C_c — concentraţia iniţială şi momentană a apei, mol/l.
k_{+2}, k_{-2} — constante de viteză, $l \cdot mol^{-1} \cdot \tau^{-1}$.
τ — timpul, h.
r_A — viteză de reacţie, $mol \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$.

Bibliografie

1. CIORĂNESCU, E., Medicamente de sinteză, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 70—120.
2. ONISCU, C., NICOARĂ, D. şi FUNIERU, G., Brevet R.S.R. Nr. 75530/1980.
3. UNGUREANU, St., Programarea calculatoarelor, Institutul politehnic-Iaşi, 1978.
4. MUHLENOV, I. P., Rascioti himicotehnologhiceschih proţesov, Izdatelstvo Himia, Moskva, 1969, p. 138.

Intrat în redacţie: 26.VIII. 1981

EUGENIU NICULESCU-MIZIL

Informatica în industria chimică

C.Z. 681.3 : 002.45

Studiul se ocupă de necesitatea existenței unui sistem informațional-decizional și a unor sisteme de comandă a proceselor tehnologice, capabile să stăpînească dezvoltarea industriei chimice în condițiile unei diversificări și dinamici accelerate. Acestea impun în mod obiectiv utilizarea informaticii la toate nivelurile organizatorice și în toate domeniile de activitate ale ramurii. Sînt descrise tipurile de aplicații informatice, eficiența lor și perspectivele dezvoltării informaticii în industria chimică.

The paper underlines the importance of an information-decisional system and of some control systems for technological processes able to monitor the development of the chemical industry under the conditions of its great diversification and speeded-up dynamics. The use of informatics at all the organizational levels and in all the fields of the chemical industry is a normal requirement nowadays. The types of informatics applications and their efficiency are described along with the prospects of informatics development in the chemical industry.

Работа посвящена анализу необходимости разработки информационно-децизионной системы и систем управления технологическими процессами, способствующих развитию химической промышленности в условиях ускоренной динамики и диверсификации. Этот вопрос объективно заставляет применять информатику на всех организационных уровнях и во всех областях отрасли. Описываются виды применения информатики, их эффективность и перспективы развития информатики в химической промышленности.

1. Diversificarea largă a producției în continuă creștere, schimbările structurale și calitative ce au loc permanent în industria chimică impun, cu necesitate, existența unui sistem informațional-decizional de conducere capabil să reacționeze prompt la toate modificările survenite în funcționarea ramurii, privită ca un sistem de relații extrem de complex, să stăpînească dezvoltarea eficientă a acesteia. Realizarea acestui deziderat, nu mai este posibilă în condițiile în care majoritatea deciziilor se bazează pe informații provenite dintr-o prelucrare manuală, deoarece parametrii fiziologici ai oricărui conducător îl limitează numai la o anumită capacitate de prelucrare a unui anumit volum de informații și deci de fundamentare a deciziilor. Aceasta creează un decalaj tot mai mare între cerințele impuse sistemului de conducere și posibilitățile acestuia, decalaj accentuat și de dinamica dezvoltării continue a industriei chimice.

2. Pe de altă parte specificul industriei chimice, a cărei producție se desfășoară cu preponderență în proporție de masă, în flux continuu și în cadrul unor parametri fizico-chimici precis determinați și necesar a fi controlați, precum și marea complexitate tehnică și tehnologică a proceselor industriale ce se desfășoară pe platforme, de multe ori gigant, ale industriei chimice, impun, în mod obiectiv controlul și comanda proceselor tehnologice în timp real*. În condițiile de lucru existente pe tipurile de platforme industriale menționate, fiabilitatea instalațiilor și a proceselor nu mai poate fi asigurată nici chiar prin conducerea automată centralizată la tabloul de comandă.

3. Față de toate acestea se impune în mod obiectiv introducerea pe scară tot mai largă a metodelor matematice și a tehnicii electronice de calcul în comanda tehnologică și în prelucrarea datelor — a informaticii deci — care să creeze premisele și să realizeze o conducere a proceselor industrial-econo-

Prof. dr. EUGENIU NICULESCU-MIZIL, Academia „Ștefan Gheorghiu"; Centrul de calcul al industriei chimice — București.

* *timp real* (în prelucrarea și utilizarea informațiilor) = timp în care prelucrarea datelor și utilizarea lor în conducere are loc în paralel cu desfășurarea procesului fizic urmărit. Sistemele de prelucrare în *timp real* se utilizează în special în comanda cu calculator sau microprocesor a unor procese tehnologice complexe.

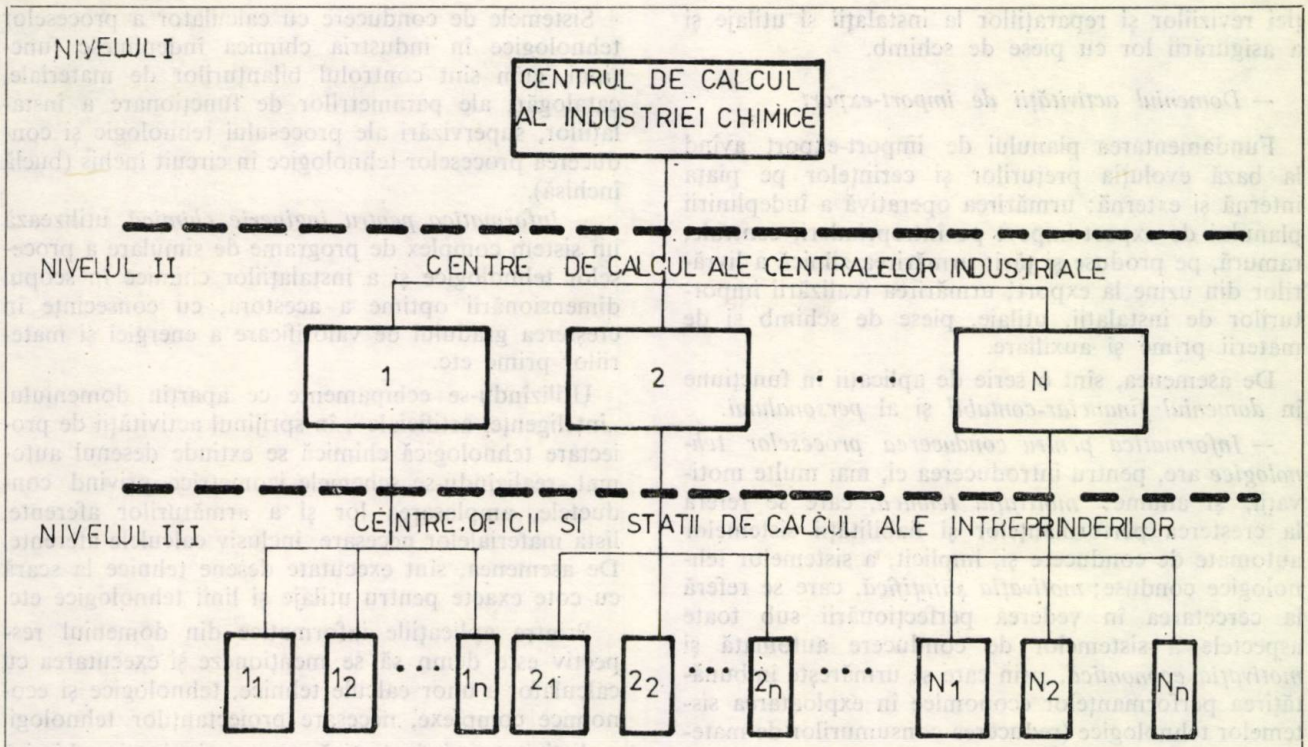


Fig. 1. Structura de organizare a informaticii în industria chimică

mice bazată pe modele decizionale complete şi analitic fundamentate, pe decizii sau comenzi automate, elaborate ca urmare a unei selecţionări şi prelucrări complete, complexe şi operative a datelor.

4. Pentru aceasta, în industria chimică s-a creat şi se dezvoltă un sistem informatic de ramură, complex, cu sarcini de a prelucra cu mijloace automate informaţiile pentru deciziile ce se iau în cadrul proceselor de conducere.

În industria chimică informatica îmbracă, cu necesitate, amprentele specifice — tehnice, tehnologice şi economice — ale ramurii. În chimie, informatica este configurată pe trei niveluri ierarhice, ca în schema din figura 1.

De asemenea informatica în industria chimică se dezvoltă şi pe trei direcţii principale:

a) informatica pentru conducere generală;

b) informatica pentru conducerea proceselor tehnologice;

c) informatica pentru ingineria chimică (cercetare şi proiectare tehnologică).

Pe cele trei niveluri (menţionate în figura 1) informatica se dezvoltă pe aceste trei direcţii după cum urmează:

— la nivelul I există un centru de calcul de ramură puternic dotat cu echipamente de calcul, care dezvoltă informatica pentru conducerea ramurii şi, împreună cu colectivele de informatică din institute de cercetare şi proiectare, informatica pentru inginerie chimică. El proiectează şi implementarea calculatoarelor de proces tehnologic în întreprinderile chimice;

— la nivelul II, unde există mai multe centre de calcul, constituite, fiecare, la cîte o centrală a industriei chimice, dotate cu sistem de calcul, se dezvoltă în special informatica pentru conducerea (gestiunea) subramurilor (centralelor industriale);

— la nivelul III, unde există centre de calcul (în cadrul marilor combinate chimice) precum şi oficii şi staţii de calcul aparţinînd întreprinderilor industriale chimice, se dezvoltă informatica pentru conducere (gestiune) şi informatica industrială (pentru procese tehnologice).

5. *Sistemul informatic pentru conducere* al industriei chimice rezolvă pe linie de gestiune în mod sistematic, probleme informaţional-decizionale (la cele trei niveluri ierarhice) din următoarele domenii de activitate:

— *Domeniul plan-producţie*

Optimizarea cu calculator a planului de producţie cu elaborarea mai multor variante; urmărirea zilnică şi decadală a îndeplinirii planului de producţie pe sortimente şi repere; urmărirea zilnică a balanţelor de materii prime, intermediare şi finite şi a consumurilor de materiale şi energie; urmărirea zilnică a fluxului de materii prime, semifinite şi finite, pentru repartizarea lor optimă; optimizarea transportului pentru producţie cu mijloace specifice (cisterne, conducte etc.).

— *Domeniul investiţiilor*

Elaborarea şi fundamentarea planului de investiţii; urmărirea realizării obiectivelor de investiţii etc.

— *Domeniul mecano-energetic*

Corelarea planului de reparaţii-revizii cu planul de producţie; optimizarea şi urmărirea producţiei de utilaj şi piese de schimb, urmărirea realizării execu-

ţiei reviziilor şi reparaţiilor la instalaţii şi utilaje şi a asigurării lor cu piese de schimb.

— Domeniul activităţii de import-export

Fundamentarea planului de import-export avînd la bază evoluţia preţurilor şi cerinţelor pe piaţa internă şi externă; urmărirea operativă a îndeplinirii planului de export-import pe întreprinderi, centrale, ramură, pe produse şi ţări; urmărirea zilnică a livrărilor din uzine la export; urmărirea realizării importurilor de instalaţii, utilaje, piese de schimb şi de materii prime şi auxiliare.

De asemenea, sînt o serie de aplicaţii în funcţiune în *domeniul financiar-contabil* şi al *personalului*.

— Informatica pentru conducerea proceselor tehnologice are, pentru introducerea ei, mai multe motivaţii, şi anume: *motivaţia tehnică*, care se referă la creşterea performanţelor şi fiabilităţii sistemelor automate de conducere şi, implicit, a sistemelor tehnologice conduse; *motivaţia ştiinţifică*, care se referă la cercetarea în vederea perfecţionării sub toate aspectele a sistemelor de conducere automată şi *motivaţia economică*, prin care se urmăreşte îmbunătăţirea performanţelor economice în exploatarea sistemelor tehnologice (reducerea consumurilor de materii prime, combustibili, energie şi a costurilor, concomitent cu creşterea producţiei, a beneficiului şi a calităţii produselor). De regulă, cînd se introduc calculatoare pentru conducerea proceselor tehnologice, se urmăreşte existenţa tuturor celor trei motivaţii, primele două urmînd să o determine pe a treia.

Sistemele de conducere cu calculator a proceselor tehnologice în industria chimică îndeplinesc funcţiuni, cum sînt controlul bilanţurilor de materiale, catalogări ale parametrilor de funcţionare a instalaţiilor, supervizări ale procesului tehnologic şi conducerea proceselor tehnologice în circuit închis (buclă închisă).

— Informatica pentru inginerie chimică utilizează un sistem complex de programe de simulare a proceselor tehnologice şi a instalaţiilor chimice în scopul dimensionării optime a acestora, cu consecinţe în creşterea gradului de valorificare a energiei şi materiilor prime etc.

Utilizîndu-se echipamente ce aparţin domeniului „inteligenţei artificiale", în sprijinul activităţii de proiectare tehnologică chimică se extinde desenul automat, realizîndu-se schemele izometrice privind conductele, amplasarea lor şi a armăturilor aferente, lista materialelor necesare, inclusiv calculele aferente. De asemenea, sînt executate desene tehnice la scară cu cote exacte pentru utilaje şi linii tehnologice etc.

Printre aplicaţiile informatice din domeniul respectiv este demn să se menţioneze şi executarea cu calculator a unor calcule tehnice, tehnologice şi economice complexe, necesare proiectanţilor tehnologi.

Activitatea informatică pentru inginerie chimică poartă amprente euristice împrumutate de la activitatea de cercetare tehnologică chimică, care are un puternic caracter de descoperire ştiinţifică.

6. Sistemele informatice se referă la prelucrarea automată a datelor generate înăuntrul activităţilor

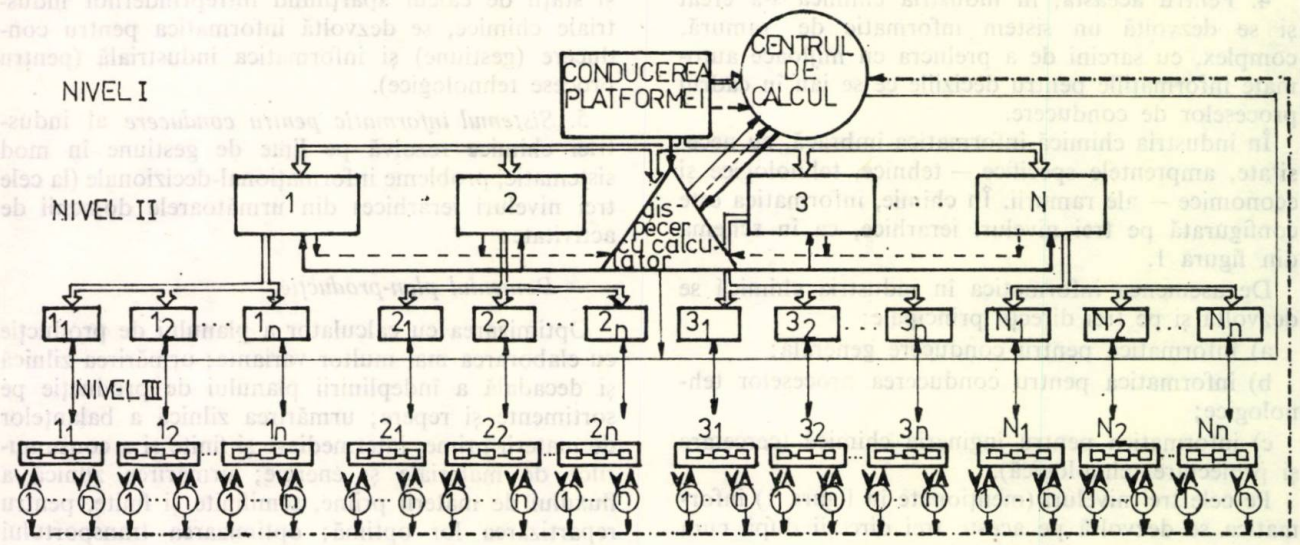


Fig. 2. Schema ierarhic funcţională a informaticii într-o platformă industrială:

Nivelul I: conducerea platformei
Nivelul II: conducerea unităţilor componente ale platformei
Nivelul III: conducerea secţiilor şi / sau atelierelor

unitate componentă a platformei

Secţie şi / sau atelier

procese tehnologice ce se desfăşoară în cadrul unei secţii sau a unui atelier

calculator electronic pentru supravegherea sau conducerea proceselor tehnologice

linii de subordonare ierarhică care reprezintă legătura organizaţională şi legătura informaţională de sus în jos (de decizie) şi de jos în sus (de subordonare şi raportare)

----→ se transmit date pentru prelucrarea automată

——→ se transmit informaţii rezultate din prelucrarea cu calculator, necesare desfăşurării proceselor decizionale la toate nivelurile

-----→ se transmit date parţiale (tehnice, tehnologice, economice) privind starea subsistemului productiv, culese direct din producţie, pentru prelucrare automată la dispecerat

——→ se transmit de la dispeceratul cu calculator informaţii care se referă la sarcinile de producţie (zi, schimb), repartizarea consumurilor de materii prime şi utilităţi, dispoziţii corective în funcţie de starea proceselor etc.

V_A — legăturile proces-calculator şi calculator-proces.

Tabelul 1

EVOLUȚIA TIMPILOR DE RĂSPUNS

Modul de utilizare a calculatorului	Sisteme de prelucrare caracteristice fiecărui mod de prelucrare a datelor	Evoluția „timpilor de răspuns" în funcție de modul de utilizare a calculatorului, %	Ponderea în % a fazelor pe operații în cadrul „timpilor de răspuns" în funcție de modul de utilizare a calculatorului			
			colectarea datelor	pregătirea datelor	tratarea datelor	punerea în lucru a rezultatelor
1. Prelucrarea fără calculator	manuală	100	25	11	47	17
2. Prelucrarea cu calculator consultant (off line)	„în timp anterior" și „ulterior"	66	40	30	10	20
3. Prelucrarea cu calculator conectat în circuit deschis	„în timp aproximativ real"	27	25	—	25	50
4. Prelucrarea cu calculator conectat în circuit închis	„în timp real"	16	34	—	33	33

ce se desfășoară în cadrul funcțiilor întreprinderii și necesare conducerii proceselor ce se desfășoară aici. Astfel în domeniul funcțiunii de *cercetare-dezvoltare* întîlnim aplicații cum sînt „elaborarea cu calculator a variantelor de plan, cincinal și anual", „simularea proceselor tehnologice", „executarea automată a desenelor și schemelor tehnologice" etc.

În domeniul funcțiunii de *producție* întîlnim aplicații cu calculator cum sînt „programarea, lansarea și urmărirea producției", „calculul și urmărirea consumurilor materiale și energetice", „programarea reparațiilor și reviziilor", „urmărirea incidentelor în instalații" etc. Pe linia funcțiunii *comerciale*: „elaborarea balanțelor de aprovizonare-desfacere", „optimizarea transporturilor de materii prime și materiale și de produse finite", „evidența contractelor și a livrărilor" etc.

În domeniul *financiar-contabil* se desfășoară aplicații, ca: „elaborarea și optimizarea balanței de venituri și cheltuieli", „bilanțul financiar-contabil pe calculator", „evidența pe calculator a unor conturi" etc., iar în domeniul *personalului* se utilizează aplicații cum sînt „evidența personalului pe specialități", „evidența pregătirii și perfecționării personalului", „retribuția personalului" etc.

Aplicațiile informatice au de asemenea rolul de a sluji conducerea în executarea atributelor ei. În ansamblul metodelor, tehnicilor și mijloacelor moderne de conducere, un loc important îl ocupă sistemele informatice care asigură baza tehnică a conducerii științifice, furnizînd acesteia instrumente efi-

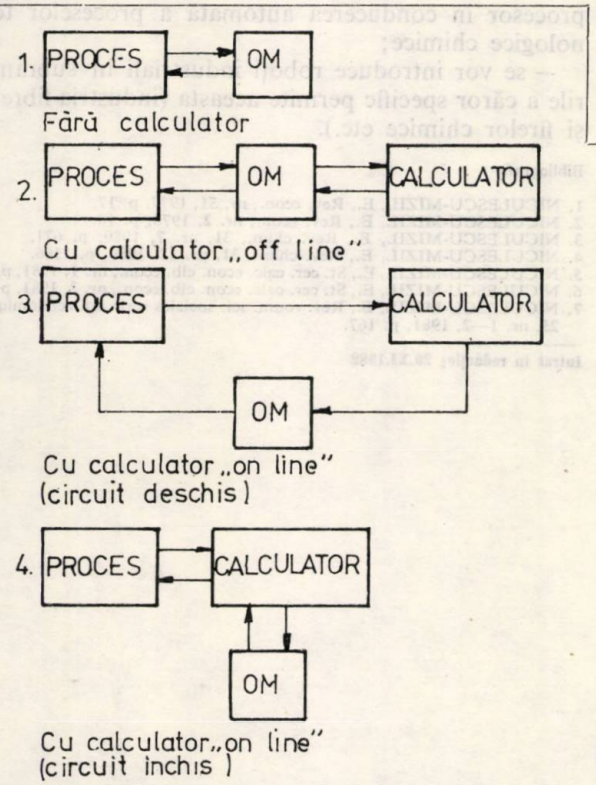


Fig. 3. Scheme de legături între proces și om, cu și fără calculator

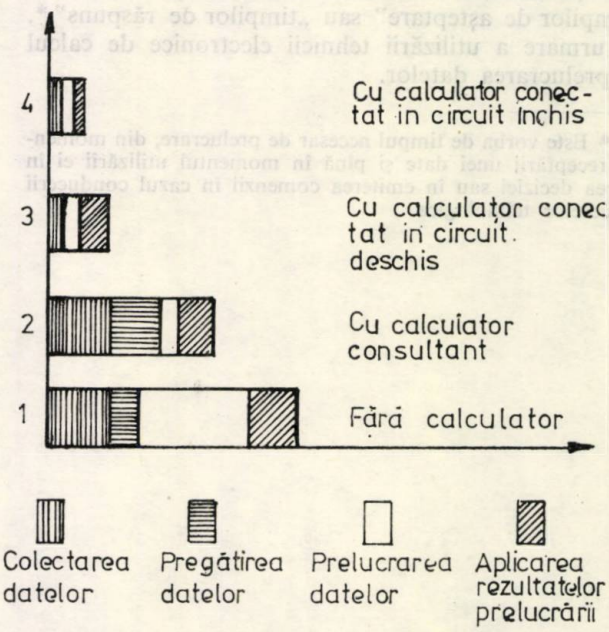


Fig. 4. Evoluția timpilor de așteptare în prelucrarea datelor cu și fără calculator

ciente necesare executării atributelor de: *prevedere* (aplicaţiile informatice pe linia prognozei şi planificării); *organizare* (aplicaţii informatice privind optimizarea unor structuri de organizare a producţiei şi a muncii, a proceselor tehnologice etc.); *comandă* (aplicaţiile informatice privind conducerea directă a proceselor economice sau tehnologice etc.); *coordonare* (aplicaţii informatice privind programarea şi lansarea producţiei, a reparaţiilor şi reviziilor etc.); *control* (aplicaţii informatice privind urmărirea producţiei, a consumurilor materiale şi energetice, a cheltuielilor, a opririlor accidentale etc.).

Rolul fundamental al sistemelor informatice este să crească eficacitatea conducerii determinîndu-se prin aceasta şi o creştere corespunzătoare a eficienţei economico-productive în unitatea economică. Prin prelucrarea operativă, precisă şi corectă a datelor necesare conducerii se asigură deciziilor:

— o bază fundamentată ştiinţific;

— o creştere a operativităţii;

— posibilitatea de înlăturare operativă a o serie de defecţiuni, greşeli şi abateri;

— o creştere substanţială a calităţii lor.

7. Activitatea de informatică de pe o mare platformă industrială chimică se organizează într-un centru de calcul electronic, subordonat conducerii platformei respective, care serveşte cu producţie de informatică toate unităţile existente acolo. Aşa se întîmplă în marile platforme ale industriei chimice şi petrochimice din România.

O schemă ierarhic funcţională, foarte generală, a organizării informaticii într-o platformă industrială chimică sau petrochimică este prezentată în figura 2.

Sistemului informatic de platformă îi este caracteristic atît faptul că se referă la prelucrarea cu calculator a datelor economice pe care parţial le obţine din procesele tehnologice cît şi a datelor tehnice şi tehnologice.

8. Creşterea eficienţei economico-productive şi a calităţii deciziei sînt determinate de o scurtare a „timpilor de aşteptare" sau „timpilor de răspuns" *, ca urmare a utilizării tehnicii electronice de calcul în prelucrarea datelor.

* Este vorba de timpul necesar de prelucrare, din momentul receptării unei date şi pînă în momentul utilizării ei în luarea deciziei sau în emiterea comenzii în cazul conducerii proceselor tehnologice.

De altfel, acesta este unul dintre rolurile prelucrării automate a datelor în conducerea întreprinderii.

În cazul activităţilor de inginerie tehnologică chimică, spre exemplu, un rol important în scurtarea duratelor acesteia, a micşorării „timpilor de răspuns" şi deci în creşterea eficienţei ei îl are folosirea calculatoarelor. Determinaţi de modurile de legătură prezentate în figura 3, „timpii de aşteptare" în cazul cercetării se prezintă conform graficului din figura 4.

Modalităţilor de utilizare a calculatoarelor în prelucrarea datelor le corespund sistemele de prelucrare descrise şi o evoluţie a timpilor de răspuns ca în tabelul 1.

Eliminarea operatorului uman din procesul prelucrării, elimină şi întîrzierile introduse de el în proces (fie în culegerea datelor şi introducerea lor în calculator, fie în luarea deciziilor pe baza datelor furnizate de calculator), ceea ce se materializează în final în creşterea eficienţei economico-productive.

9. În perspectiva anilor ce vor urma, informatica în industria chimică se va dezvolta conform următoarelor orientări:

— sistemul informatic de ramură va fi constituit într-o reţea complexă de teletransmitere şi teleprelucrare de date;

— se va dezvolta informatica distribuită, la nivelul tuturor unităţilor de cercetare, proiectare şi producţie;

— informatica va fi orientată prioritar către aplicaţii de optimizare a planurilor de producţie şi a proceselor tehnice, tehnologice şi economice la nivelul unităţilor şi a ramurii;

— informatica pentru inginerie chimică va dezvolta prioritar aplicaţii de simulare în regim dinamic a proceselor şi instalaţiilor chimice;

— se vor introduce şi extinde sistemele cu microprocesor în conducerea automată a proceselor tehnologice chimice;

— se vor introduce roboţi industriali în subramurile a căror specific permite aceasta (industria fibrelor şi firelor chimice etc.).

Bibliografie

1. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. econ., nr. 51, 1977, p. 17.
2. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. econ., nr. 2, 1978, p. 18.
3. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. chim., 31, nr. 7, 1980, p. 671.
4. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. chim., 31, nr. 12, 1980, p. 1166.
5. NICULESCU-MIZIL, E., St. cer. calc. econ. cib. econ., nr. 1, 1981, p. 13.
6. NICULESCU-MIZIL, E., St. cer. calc. econ. cib. econ., nr. 2, 1981, p. 23.
7. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. roum. sci. sociales série sci. economiques, 25, nr. 1—2, 1981, p. 167.

Intrat în redacţie: 29.XI.1982

ALECSANDRU PAVEL

Avarii ale camerelor de cocsare îndelung exploatate. II*

C.Z. 662.749

Se studiază, pe baza rezultatelor experimentale obținute direct într-o instalație industrială de cocsare întîrziată îndelung exploatată, cîmpul termic al corpului metalic al camerelor de cocsare și, de asemenea, regimul deplasărilor corespunzătoare. Cantitativ, se pun în evidență și se localizează, pe zone de perete și faze tehnologice-intensitatea și neuniformitatea cîmpului termic, vitezele de încălzire-răcire și deplasările punctuale longitudinale sau radiale.

On the basis of the experimental results directly obtained in an industrial delayed coking plant operated for a long time, the thermal field of the metallic body of the coking rooms and the regime of the corresponding displacement are studied. The intensity and nonuniformity of the thermal field, the heating-cooling rates and the displacements of the longitudinal or radial points are quantitatively rendered evident and located on wall areas and technological phases.

На основе экспериментальных данных, полученных на долго эксплуатированной промышленной установке запаздывающего коксования было изучено термическое поле металлического корпуса камер коксования, а также режим соответствующих перемещений. Количественно выявлены и локализованы, по зонам стены и технологическим фазам, интенсивность и неоднородность термического поля, скорости нагревания-охлаждения и точечные продолные или поперечные перемещения.

S-a convenit ca măsurarea și înregistrarea temperaturii, în mod continuu și într-un număr corespunzător de puncte, pe o durată de exploatare neîntreruptă de cel puțin trei luni, să se efectueze, în mod automat, la suprafața exterioară a peretelui metalic al camerei de cocsare.

Pentru aceasta, în plus față de situația existentă în instalație, s-a dispus montarea a cîte 24 de termocupluri pe fiecare cameră de cocsare, la exteriorul peretelui metalic, după cum urmează (tabelul 10 și fig. 5): trei pe fusta cilindrică a piciorului, la circa 60 mm sub sudura de îmbinare cu mantaua cilindrică; trei pe mantaua cilindrică, deasupra sudurii de îmbinare a fustei cu piciorul; unu pe primul inel de consolidare de la baza mantalei; cîte trei la partea superioară a virolelor nr. 1, 2, 3, 4 și 5; cîte unu pe inelele de consolidare de pe virolele nr. 3 și 5.

În aceeași secțiune transversală, termocuplurile respective s-au poziționat la 120°, în mod corespunzător ele fiind înscrise pe aceleași verticale care aparțin virolelor 1 . . . 5. Planul general al dispunerii termocuplurilor este schematizat în figura 5, aceasta din urmă fiind completată cu datele centralizate în tabelul 10. Toate cele 48 de termocupluri, montate pe camerele de cocsare, au fost conectate la patru potențiometre înregistratoare automate cu cîte 12 puncte fiecare, grupate cîte două pentru fiecare aparat, și anume: A—1,2 pentru punctele (termocuplurile) 1 . . . 12 și, respectiv, 13 . . . 24 și B—1,2 pentru punctele (termocuplurile) 25 . . . 36 și, respectiv, 37 . . . 48.

Din volumul total al înregistrărilor efectuate în sezonul de toamnă și iarnă, pentru citirea și prelucrarea ulterioară a rezultatelor s-au selecționat circa 100 m bandă, referitoare la 50 de cicluri de fabricație succesivă a cocsului de petrol, ciclurile respective fiind realizate în aproximativ 150 de zile (5 luni).

Citirile temperaturilor înregistrate au privit toate cele 48 de termocupluri și s-au efectuat pentru un modul de timp egal cu 0,16 ore centezimale. Rezultatele primare astfel obținute s-au centralizat într-un foarte mare volum de tabele și într-un tot la fel de mare volum de dependențe experimentale „temperatură-timp", de tipul celor exemplificate în anexele 1 . . . 7 din lucrarea [5].

Prelucrarea ulterioară adecvată și interpretarea corespunzătoare a volumului imens al rezultatelor experimentale menționate anterior, referitoare la temperatura (suprafeței exterioare a) peretelui metalic și a inelelor de consolidare transversală ale camerelor

* Prima parte a apărut în Rev. Chim. **33**, Nr. 11, 1982, p. 1052.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de petrol și gaze—Ploiești

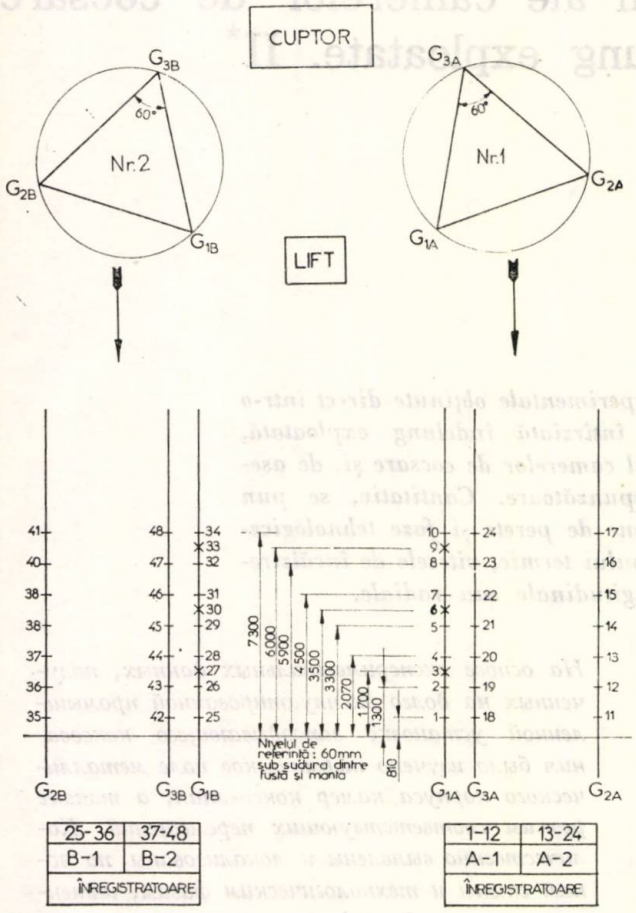


Fig. 5. Planul general al dispunerii termocuplurilor în cazul camerelor de cocsare.

Tabelul 10

DISPUNEREA TERMOCUPLURILOR PE ÎNĂLŢIMEA ŞI ÎN CÎMPUL (MANTALEI) CAMERELOR DE COCSARE

Punctul de măsurare nr.	Poziţia de amplasare	Cota, mm	Observaţii
1, 11, 18 25, 35, 42	Pe fusta piciorului, la 60 mm sub sudura de îmbinare cu mantaua cilindrică	810	Nivelul de referinţă
2, 12, 19 26, 36, 43	Deasupra sudurii de îmbinare a fustei piciorului cu mantaua cilindrică, deci pe manta	1 300	(Virola 1)
3, 27	Pe primul inel de consolidare trasnversală	1 700	
4, 13, 20	Pe virola 1	2 070	
4, 13, 20 28, 37. 44	Pe virola 2	3 300	
5, 14, 21 29, 38, 45	Pe cel de-al treilea inel de consolidare trans-		
6, 30	versală	3 500	
7, 15, 22 31, 39, 46	Pe virola 3	4 500	
8, 16, 23 32, 40, 47	Pe virola 4	5 900	
9, 33	Pe cel de-al cincilea inel de consolidare transversală	6 000	
10, 17, 24 34, 41, 48	Pe virola 5	7 300	

de cocsare, au furnizat următoarele constatări mai importante:

1) temperatura măsurată la suprafaţa exterioară a peretelui metalic şi înregistrată ca atare s-a înscris în intervalele ale căror limite singulare, nesistematice, minimă şi maximă sînt indicate în tabelul 11;

2) în general, cîmpurile de temperatură ale celor două camere au avut intensităţi cu valori comparabile, însă temperaturile extremale singulare ($t^p_{min} = 0°C$ şi $t^p_{max} = 456°C$) ale peretelui metalic au fost înregistrate pentru camera nr. 2; de remarcat că $t^p_{max} \in (437, 456)°C$ pentru ambele camere, respectiv $t^p_{max} \in (444, 454)°C$ pentru camera nr. 1 şi $t^p_{max} \in (437, 456)°C$ pentru camera nr. 2;

3) temperatura maximă a fustei piciorului a fost inclusă în intervalul $t^f_{max} \in (414, 435)°C$ pentru ambele camere, respectiv $t^f_{max} = 435°C$ pentru camera nr. 1 şi $t^f_{max} = 414°C$ pentru camera nr. 2; aşadar, a rezultat: $\Delta t_{fp} = t^{(2)}_{max} - t^f_{max} = 444 - 435 = 9°C$ pentru camera nr. 1 şi $\Delta t_{fp} = 437 - 414 = 23°C$ pentru camera nr. 2, aceste din urmă valori referindu-se la zonele inelare din preajma sudurii transversale de îmbinare a fustei piciorului cu mantaua cilindrică;

4) temperatura maximă a inelelor transversale (de consolidare) a fost inclusă în intervalul $t^i_{max} \in (374, 414)°C$, rezultînd: $\Delta t_{pi} = t^{(2)}_{max} - t^{(3)}_{max} = 444 - 414 = 30°C$ şi $\Delta t_{pi} = t^{(4)}_{max} - t^{(3)}_{max} = 453 - 414 = 39°C$, respectiv $\Delta t_{pi} = t^{(5)}_{max} - t^{(6)}_{max} = 454 - 414 = 40°C$ şi $\Delta t_{pi} = t^{(7)}_{max} - t^{(6)}_{max} = 447 - 414 = 33°C$ sau $\Delta t_{pi} = t^{(8)}_{max} - t^{(9)}_{max} = t^{(10)}_{max} - t^{(9)}_{max} = 453 - 374 = 79°C$; aşadar, s-a obţinut că $\Delta t_{pi} \in (30, 79)°C$, diferenţa de temperatură dintre perete (virole) şi inele fiind, deci, destul de însemnată;

5) cîmpul termic al camerelor de cocsare se părea că prezintă neuniformităţi inelare (transversale), aşa

Tabelul 11

TEMPERATURA MĂSURATĂ A PERETELUI METALIC AL CAMERELOR DE COCSARE

Camera de cocsare	Punctul de măsurare			Temperatura înregistrată, °C	
	G_1A,B	G_2A,B	$G_3A.B$	minimă	maximă
Nr. 1	1	11	18	20	435
	2	12	19	23	444
	3	—	—	20	414
	4	13	20	20	453
	5	14	21	20	454
	6	—	—	20	414
	7	15	22	22	447
	8	16	23	20	453
	9	—	—	19	374
	10	17	24	23	453
Nr. 2	25	35	42	15	414
	26	36	43	14	437
	27	—	—	—	—
	28	37	44	15	452
	29	38	45	3	444
	30	—	—	—	—
	31	39	46	0	455
	32	40	47	18	456
	33	—	—	—	—
	34	41	48	0	442

Tabelul 12

NEUNIFORMITATEA INELARĂ (TRANSVERSALĂ) A CÎMPULUI TERMIC PENTRU CAMERELE DE COCSARE

Camera de cocsare	Gradientul termic inelar (transversal) Δt_t, °/m
Nr. 1	1,50 . . . 11,50
Nr. 2	2,10 . . . 7,00
Ambele	$\Delta t_t \in (1{,}50;\ 11{,}50)^0$/m

cum rezultă din tabelul 12; aşadar, pentru ambele camere de cocsare, gradientul termic inelar (transversal) ar fi fost $\Delta t_t \in (1{,}50;\ 11{,}50)°/m$; de remarcat, însă, că aceste din urmă valori se înscriu în abaterile normale de măsurare a temperaturii cu termocupluri (clasa de precizie 2,5%);

6) viteza de *încălzire* a peretelui metalic al camerelor de cocsare, realizată practic şi măsurată ca atare, faţă de cea preconizată (teoretică), era (tabelul 13):

— acceptabilă pentru faza ① a ciclului de cocsare, deşi uneori aceasta a depăşit 55°/h, ajungînd pînă la 75°/h;

— extrem de riscantă pentru faza ② a ciclului de cocsare, în mod frecvent aceasta depăşind de 2...3 ori valoarea maximă preconizată — şi aşa exagerat de mare — de circa 93°/h, ceea ce constituie o sursă permanentă generatoare de şocuri termice;

— deosebit de favorabilă pentru faza ③ a ciclului de cocsare, ea nedepăşind, în general, circa 27°/h;

7) viteza de *răcire* a peretelui metalic al camerelor de cocsare, de asemenea realizată practic şi măsurată ca atare, faţă de cea preconizată (teoretică), a fost (tabelul 13):

— corespunzătoare şi, uneori, chiar foarte favorabilă pentru fazele ⑤ + ⑥ ale ciclului de cocsare, viteza respectivă nedepăşind, în general, circa 60°/h;

— corespunzătoare mai rar şi riscantă de obicei pentru faza ⑦ a ciclului de cocsare, destul de frecvent aceasta depăşind de pînă la două ori valoarea maximă preconizată, de circa 75°/h, ceea ce iarăşi constituie o permanentă sursă generatoare de şocuri termice.

Aşadar, exploatarea tehnologică reală a camerelor de cocsare în discuţie s-a efectuat în mod necorespunzător, cu multe riscuri de avarie*, în fazele ② şi ⑦ ale ciclurilor de cocsare. Profilul geometric al gradientului termic longitudinal al camerelor de cocsare date a fost de tipul celui exemplificat în figura 6.

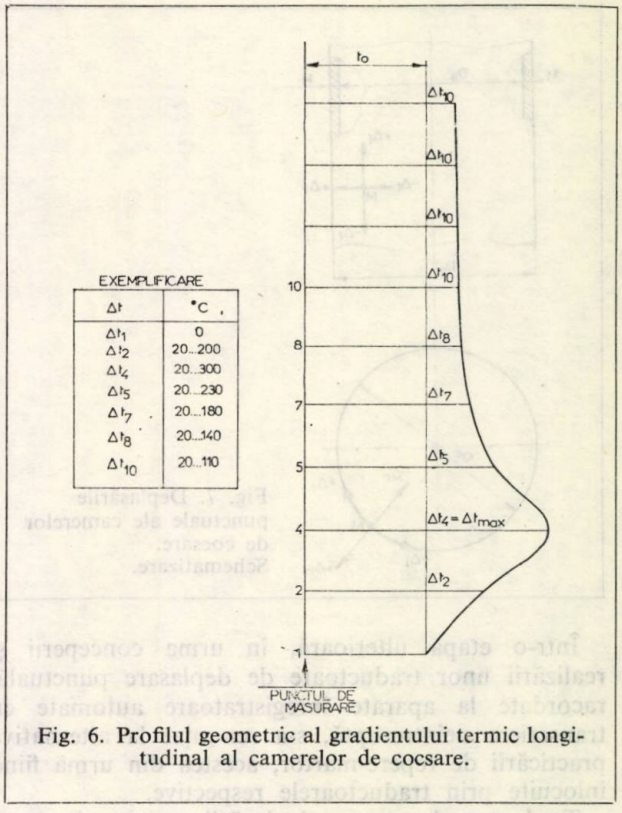


Fig. 6. Profilul geometric al gradientului termic longitudinal al camerelor de cocsare.

Un calcul termodinamic elementar şi clasic dovedeşte fără tăgadă că temperatura maximă a peretelui metalic al camerelor de cocsare izolate termic în exterior, la suprafaţa sa interioară tehnologică, nu poate depăşi, în nici un caz real, cu mai mult de 5° valorile maxime singulare menţionate în tabelul 10.

Pentru a studia deplasările camerelor de cocsare, s-a hotărît ca măsurarea şi înregistrarea, în mod continuu, pe bază de grafic şi pe faze tehnologice reprezentative, a deplasărilor punctuale radiale Δ_r, longitudinale Δ_l şi inelare (circumferenţiale, de rotire) Δ_t ale cel puţin unei camere de cocsare (fig. 7), să se efectueze la trei niveluri: baza mantalei cilindrice, partea superioară (vîrful) a (al) mantalei respective şi jumătatea înălţimii H_c a aceleiaşi mantale.

Pentru aceasta, într-o primă etapă (organizatorică, de început), s-a convenit montarea la fiecare dintre nivelurile precizate a cîte trei perechi de reperemartor, grupurile punctelor de măsurare urmînd a fi amplasate de-a lungul aceleiaşi generatoare a mantalei.

* Datorite şocurilor termice puternice repetate în mod periodic, însă cu alternanţă inversă (încălzire → răcire → → încălzire → răcire → etc.).

Tabelul 13

VITEZA DE VARIAŢIE A TEMPERATURII PERETELUI METALIC AL CAMERELOR DE COCSARE

Faza ciclului (fig. 2)		①	②	③	⑤+⑥	⑦
Viteza de variaţie a temperaturii peretelui metalic, °/h	Preconizată (teoretică, fig. 2)	45...55	80...93	40...50	54...75	50...75
	Realizată (măsurată)	20,0...75,0	81,3...225,0	12,5...27,0	10...60	40...150

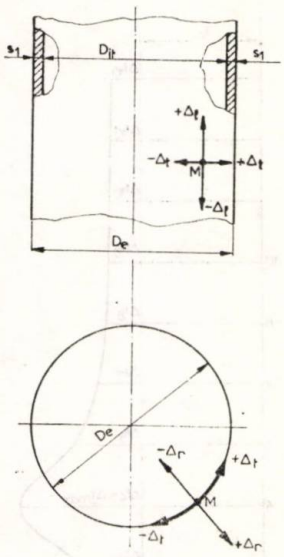


Fig. 7. Deplasările punctuale ale camerelor de cocsare. Schematizare.

Într-o etapă ulterioară, în urma conceperii şi realizării unor traductoare de deplasare punctuală, racordate la aparate înregistratoare automate cu transcriere neîntreruptă, s-a renunţat la alternativa practicării de repere-martor, acestea din urmă fiind înlocuite prin traductoarele respective.

Traductoarele pentru deplasările punctuale Δ_r şi Δ_l s-au executat şi s-au montat în timp util pe camera de cocsare nr. 1, ceea ce a permis măsurarea şi înregistrarea automată — pe o singură bandă — a deplasărilor respective de-a lungul unei perioade de exploatare neîntreruptă de circa patru luni (aproximativ 40 de cicluri tehnologice de cocsare).

Din păcate, traductoarele pentru deplasările punctuale Δ_t nu s-au finalizat în timpul impus de conjunctura în care se găsea instalaţia de cocsare, timp de altfel minim necesar pentru asigurarea executării măsurărilor corespunzătoare, ceea ce a determinat renunţarea, deocamdată, la efectuarea de studii privind deplasările punctuale transversale Δ_t ale camerelor de cocsare în discuţie.

Din volumul total al înregistrărilor efectuate, pentru citirea şi prelucrarea ulterioară a rezultatelor s-a selecţionat aproximativ 80%, banda respectivă referindu-se la circa 30 de cicluri de fabricare a cocsului de petrol.

Citirile deplasărilor punctuale înregistrate au privit direcţiile longitudinală (verticală) şi radială la toate cele trei niveluri (bază, semiînălţime → mijloc şi vîrf) şi s-au efectuat pentru un modul de timp egal cu 0,5 ore centezimale. Rezultatele primare astfel obţinute s-au centralizat într-un foarte mare volum de tabele şi într-un apreciabil volum de dependenţe experimentale „deplasare punctuală — timp", de tipul celor exemplificate în anexele 8 şi 9 din lucrarea [5].

Prelucrarea ulterioară corespunzătoare şi interpretarea ca atare a volumului apreciabil al rezultatelor experimentale menţionate anterior au furnizat următoarele concluzii mai importante:

1) pe durata unui ciclu tehnologic de cocsare, dependenţa generală tipică, reprezentativă, de timpul τ a deplasărilor punctuale longitudinală Δ_l şi radială Δ_r, pentru vîrful camerei de cocsare, a fost cea ilustrată grafic în figura 8;

2) de la un ciclu de cocsare la altul, valoarea maximă practică $\Delta_{l\,max}$ a deplasării punctuale longitudinale la vîrful camerei de cocsare a fost inconstantă şi s-a înscris în intervalul $\Delta_{l\,max} \in (40, 112)$ mm, extremele intervalului respectiv fiind valori singulare; pentru $\alpha = 14{,}4.10^{-6}$ grd^{-1}, ceea ce corespunde la $t^p_{max} \in (20,\ 500°C)$ conform STAS 2883/3—76, a rezultat:

$$\Delta_{l\,teor} = \alpha H_c\, t^p_{max} = 14{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot 20\,000\, t^p_{max} = 0{,}288\, t^p_{max} \in (128{,}131)\ \text{mm}, \quad (1)$$

unde $t^p_{max} \in (444,\ 454)°C$; aşadar, valorile $\Delta_{l\,max}$ şi $\Delta_{l\,teor}$ sînt comparabile, ceea ce exclude îngrădirile longitudinale şi nu poate surprinde dacă se are în vedere că, pe verticală, camera de cocsare, aşa cum era construită, putea evolua liber din punctul de vedere al dilatării; diferenţele $\Delta_{l\,teor} - \Delta_{l\,max}$ sînt nesemnificative şi explicabile, deoarece $\alpha \in (14{,}0;\ 14{,}4) \cdot 10^{-6}$ grd^{-1}, $t^p_{max} \in (424,\ 434)°C$ pentru calculul lui $\Delta_{l\,teor}$, întrucît $t^p_{max} \sim \Delta t^p_{max} = t^p_{max} - t_n$ etc.;

3) de la un ciclu tehnologic la altul, valoarea maximă practică $\Delta_{r\,max}$ a deplasării punctuale radiale la vîrful camerei a fost, de asemenea, inconstantă şi s-a înscris în intervalul $\Delta_{r\,max} \in (21,\ 70)$ mm, extremele intervalului respectiv fiind iarăşi valori singulare; pentru α de la punctul precedent a rezultat:

$$\Delta_{r\,teor} = \alpha D_e\, t^p_{max} = 14{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot 5\,060\, t^p_{max} = 0{,}073\, t^p_{max} \in (32,\ 33)\ \text{mm}, \quad (2)$$

ceea ce exclude alternativa îngrădirilor transversale (diametrale) din punctul de vedere al dilatării; unele mari, însă singulare, diferenţe $\Delta_{r\,max} - \Delta_{r\,teor}$ s-ar putea explica prin imperfecţiunile de măsurare, înregistrare şi citire, practic, evitarea primelor fiind extrem de dificilă; de remarcat faptul că:

$$\frac{\Delta_{l\,max}}{\Delta_{r\,max}} \in (1{,}6;\ 1{,}9),\ \text{faţă de}\ \frac{\Delta_{l\,teor}}{\Delta_{r\,teor}} = \frac{H_c}{D_e} \to 4, \quad (3)$$

în principal datorită neuniformităţii cîmpurilor termice reale din corpul camerei de cocsare;

4) pe parcursul unui ciclu de cocsare, graficul funcţiei $\Delta_l(\tau)$ prezintă următoarele particularităţi (fig. 8);

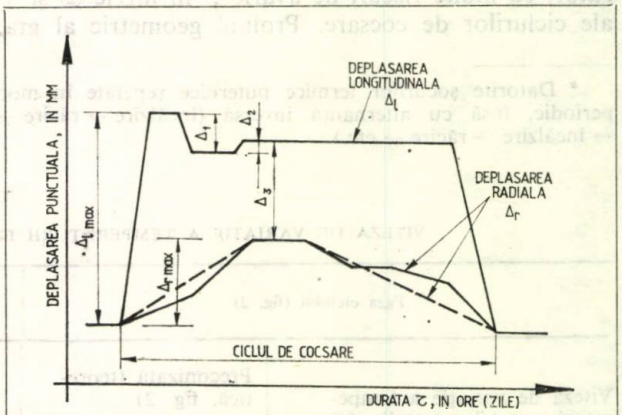


Fig. 8. Dependenţa generală tipică de timp a deplasărilor punctuale ale vîrfului camerelor de cocsare.

— după ce, într-un timp foarte scurt, se atinge — cu o viteză de circa 10...30 mm/h, corespunzătoare generării de şocuri termice — valoarea maximă singulară $\Delta_{l\,max}$, urmează o perioadă scurtă cvasistabilizată, succedată de diminuarea cu $\Delta_1 \in (8, 18)$ mm a deplasării longitudinale respective;

— noua şi ultima valoare $\Delta_{l\,max}$ se menţine, scurt timp, relativ constantă, dînd impresia unei stabilizări ca atare, după care ea creşte puţin — cu $\Delta_2 \in (2, 10)$ mm — şi apoi într-adevăr se stabilizează astfel pentru o lungă perioadă de timp;

— la sfîrşitul ciclului, deplasarea punctuală longitudinală stabilizată se diminuează foarte repede, astfel că $\Delta_{l\,max} \to 0$ cu o viteză de circa 20...120 mm/h, ceea ce corespunde unor situaţii (de potenţială avarie) şi stări de exploatare cu şocuri termice extrem de puternice;

5) pe parcursul unui acelaşi ciclu de cocsare, graficul funcţiei $\Delta_r(\tau)$ putea avea oricare aliură care se încadrează între cele două extreme trasate în figura 8, cu unele anomalii mai mult sau mai puţin surprinzătoare; de aceea, se apreciază că, practic, caracterul dependenţei în discuţie va trebui încă studiat şi aprofundat;

6) valoric, diferenţa de deplasare Δ_3 (fig. 8) s-a înscris în intervalul deschis, care rezultă din prima expresie (3), astfel că:

$$\frac{\Delta_3}{\Delta_{l\,max}} \in (0{,}316;\ 0{,}563) \to 31{,}6 \ldots 56{,}3\%; \qquad (4)$$

7) valoarea maximă practică $\Delta_{l\,max}$ la baza mantalei camerei de cocsare, inconstantă de la un ciclu tehnologic la altul, s-a înscris în intervalul $\Delta_{l\,max} \in (7, 11)$ mm, iar valoarea maximă practică $\Delta_{r\,max}$ tot la baza mantalei, de asemenea inconstantă pentru diferite cicluri de cocsare, s-a înscris în intervalul $\Delta_{r\,max} \in (14, 38)$ mm, aceste din urmă deplasări diferind cu (7, 32) mm de cele similare de la vîrful camerelor de cocsare; aşadar a rezultat:

$$\Delta_{l\,max\ bază} \ll \Delta_{l\,max\ vîrf}, \qquad (5)$$

ceea ce este întrutotul normal (deoarece lungimea determinantă a structurii este diferită la bază şi vîrf) şi:

$$\Delta_{r\,max\ bază} < \Delta_{r\,max\ vîrf}. \qquad (6)$$

respectiv (uneori numai):

$$\Delta_{r\,max\ bază} \sim \Delta_{r\,max\ vîrf}, \qquad (7)$$

ceea ce se datoreşte, în principal, profilului geometric al gradientului termic longitudinal al camerei de cocsare (fig. 6).

Deplasările inelelor transversale (de consolidare) nu s-au putut măsura, din motive tehnice (inelele respective prezentau o mulţime de rupturi transversale; traductoarele utilizate, limitate ca număr, au prezentat dificultăţi de adaptare etc.).

Date fiind cele precizate anterior, însă, şi avînd în vedere că — conform STAS 2883/3-76 — $\alpha_l = \alpha = 14{,}4.10^{-6}\ grd^{-1}$ pentru inelele cu $t^i_{max} = 414°C$ şi $\alpha_i = \alpha = 14{,}0.10^{-6}\ grd^{-1}$ pentru aceleaşi inele cu $t^i_{max} = 374°C$, au rezultat următoarele diferenţe de deplasare punctuală radială între inelele în discuţie şi mantaua cilindrică;

$$\Delta_{r\,mi} = \alpha D_e\, \Delta t_{pi} = 14{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot 5\,060\ t_{pi} =$$

$$= 0{,}073\ \Delta t_{pi} \in (2{,}19;\ 2{,}84)\ mm, \qquad (8)$$

respectiv:

$$\Delta_{r\,mi} = 14{,}0 \cdot 10^{-6} \cdot 5\,060\ \Delta t_{pi} = 0{,}071\ \Delta t_{pi} = 5{,}60\ mm, \qquad (9)$$

deci:

$$\Delta_{r\,mi} \in (2{,}19;\ 5{,}60)\ mm, \qquad (10)$$

de fapt, deplasările corespunzătoare regăsindu-se, în ansamblul camerelor de cocsare, sub forma unor dilataţii împiedicate locale ale mantalei cilindrice, care au generat puternice solicitări suplimentare inelare locale (de compresiune radială pentru manta şi de întindere circumferenţială pentru inele, întrucît inelele sînt mai reci decît mantaua).

Notaţii noi

Δ_l, Δ_r, Δ_t	reprezintă	deplasările punctuale longitudinală (verticală), radială (orizontală) şi inelară (circumferenţială), mm;
$\Delta_{l\,teor}$, $\Delta_{r\,teor}$	—	valorile teoretice (maxime), eventual singulare, ale deplasărilor punctuale longitudinală (verticală) şi radială (orizontală), mm;
$\Delta_{l\,max}$, $\Delta_{r\,max}$	—	valorile practice maxime, eventual singulare, ale deplasărilor punctuale longitudinală (verticală) şi radială (orizontală), mm;
$\Delta_{r\,mi}$	—	diferenţa de deplasare punctuală radială între mantaua cilindrică şi inelele transversale ale camerelor de cocsare, mm;
α, α_i	—	dilativitatea liniară a materialului de bază al mantalei camerelor de cocsare şi, respectiv, al inelelor transversale, grd^{-1};
t^p_{min}, t^p_{max}	—	temperaturile minimă şi maximă ale peretelui metalic, °C;
t^f_{max}	—	temperatura maximă a fustei piciorului, °C;
t^i_{max}	—	temperatura maximă a inelelor transversale, °C;
$t^{(2),(3),\ldots}_{max}$	—	temperatura maximă corespunzătoare punctelor de măsurare 2, 3, ... etc., °C;
$\Delta t \sim t$	—	gradientul termic, în general, grd;
Δt_{fp}	—	diferenţa de temperatură dintre fusta piciorului şi peretele mantalei (virolei), °C;
Δt_{pi}	—	diferenţa de temperatură dintre peretele metalic (virolele mantalei) şi inelele transversale, °C;
Δt_l	—	gradientul termic inelar, grd;
Δt^p_{max}	—	diferenţa de temperatură corespunzătoare peretelui metalic al camerelor de cocsare între stadiile rece şi cald, grd;
τ	—	durata (timpul), în general, h.

Bibliografie

5. PAVEL, A. Studii şi cercetări teoretico-experimentale privind verificarea la stabilitate şi determinarea duratei de serviciu disponibile, în scopul asigurării funcţionării prelungite şi continue, în condiţii corespunzătoare de fiabilitate şi securitate tehnică, pentru camerele de cocsare de la Combinatul petrochimic Borzeşti. Contractul de cercetare ştiinţifică nr. 76/1977. Ploieşti, Institutul de petrol şi gaze, 1979.

Intrat în redacţie: 13,1.1982

IOAN SÂRGHIE
ELENA SÎRGHIE

Separarea și determinarea spectrofotometrică a paladiului prin extracție sinergică

C.Z. 543.42.062 : 546.98

A fost studiată reacția dintre Pd(II) și tiodibenzoilmetan. Pd(II) este extras la pH = 3,0 — 5,0 cu tiodibenzoilmetan în metiletilcetonă. Metiletilcetona manifestă un efect sinergic. Chelatul are maximul de absorbție la 465 nm. Legea lui Lambert-Beer este respectată între 0,5 și 8 μg/ml.

The behaviour of Pd (II) with reagent thiodibenzoylmethane was studied. Pd (II) is extractable at pH = 3.0 — 5.0 with thiodibenzoylmethane in methylethylketone. Methylethylketone acts as synergist. The maximum absorption of the chelate compound is at 465 nm. The Lambert- Beer law is observed in the concentration range 0.5 — 8 μg/ml.

Основательно изучена реакция между Pd(II) и тиодибензоилметаном. Pd(II) экстрагировался тиодибензоилметаном в метилэтилкетоне при pH = 3,0—5,0. Метилэтилкетон проявляет синергический эффект. Хелат обладает максимумом абсорбции при 465 нм. Закон Ламберта-Бира соблюдается в интервале 0,5—8 μг/мл.

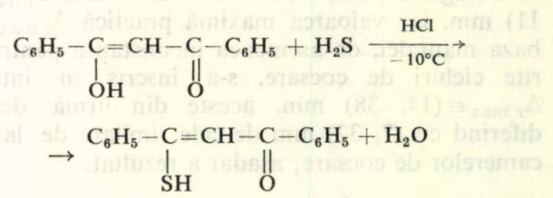
Studiile privind separarea și determinarea prin extracție a Pd(II) sînt numeroase [1—5]. Paladiul este extras din soluții apoase în solvenți nepolari folosindu-se ca reactivi β-dicetone. Pd(II) se extrage cantitativ cu tenoiltrifluoroacetonă în metilpropilcetonă, constatîndu-se prezența unui efect sinergic pozitiv. Se formează un complex de culoare galben-portocalie ce prezintă un maxim de absorbție la 430 mm (6—7).

În această lucrare se prezintă posibilitățile de utilizare a tiodibenzoilmetanului (TDBM) alături de metiletilcetona (MEC) la separarea și determinarea spectrofotometrică a Pd(II) prin extracție sinergică.

Partea experimentală

Tiodibenzoilmetanul s-a preparat astfel [2, 8, 9]: 5 g dibenzoilmetan s-au dizolvat în 200 ml alcool etilic absolut, s-a răcit la —10°C și în balonul respectiv s-a barbotat hidrogen sulfurat uscat timp de 8 ore, apoi în balon s-a barbotat acid clorhidric uscat pînă ce soluția capătă o culoare roșie închisă. Balonul care conține soluția saturată cu hidrogen sulfurat și acid clorhidric se lasă circa 5—6 ore la rece, apoi se transvazează într-un vas ce conține 500 ml apă distilată cu gheață, lăsîndu-se să stea încă 4—5 ore. Se obține un precipitat de culoare roșie care este filtrat și spălat cu apă distilată. După uscare în aer tiodibenzoilmetanul se recristalizează din eter de petrol. Randamentul de obținere al reactivului este de 73%. Puritatea reactivului s-a verificat prin determinarea punctului de topire și a conținutului în sulf [10]. Rezultatele experimentale dau un conținut în sulf egal cu 13,22 % și punctul de topire egal cu 78°C. Reactivul este stabil atît în stare solidă, cît și în soluție conținînd solvenți organici.

Reacția de obținere a tiodibenzoilmetanului este următoarea:



Pentru extracție s-a utilizat o soluție de clorură paladoasă, standardizată gravimetric prin metoda cu dimetilglioximă [11], ce conține 120 μg Pd(II)/ml. Pentru a menține *p*H-ul fazei apoase constant, s-au folosit soluții tampon acid acetic—acetat de sodiu. Tiodibenzoilmetanul a fost dizolvat în solvenți organici polari (MEC) avînd concentrația cuprinsă între 10^{-3} — 10^{-1} moli/l.

Agitarea fazelor s-a realizat cu ajutorul unui dispozitiv cu programarea agitării, prin rotire, care permite variația vitezei de agitare [12].

Pentru extracție, soluțiile de Pd(II) tamponate cu acid acetic-acetat de sodiu s-au echilibrat (în cilindrii gradați cu dop) cu volume egale de soluție de tiodibenzoilmetan în metiletilcetonă. Volumul celor două faze a fost menținut egal în toate experimentele. În acest scop fazele apoase (care nu conțin Pd(II)) și organice au fost saturate în prealabil. Probele pentru determinarea conținutului în paladiu, în cele două faze în urma procesului de extracție, s-au colectat din faza apoasă și Pd(II) s-a determinat spectrofotometric cu cromotrop 2R [13]. Determinările spectrofotometrice au fost realizate la spectrofoto-

Dr. chim. IOAN SÂRGHIE, Institutul politehnic-Iași, Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. chim. ELENA SÎRGHIE, Institutul de medicină și farmacie-Iași, Facultatea de farmacie.

metrul VSU-2 Carl Zeiss Jena iar *p*H-ul fazei apoase s-a măsurat la un *p*H-metru tip Radiometer.

Pentru calculul procentului de extracție E s-a utilizat relația:

$$E = \frac{100 \cdot D}{D + V_a/V_o}$$

în care D este coeficientul de repartiție, V_a și V_o reprezintă volumul fazei apoase și respectiv al celei organice.

Pentru a aprecia existența efectului sinergic s-a calculat coeficientul sinergic S definit în relația [14]:

$$S = \frac{D_{1,2}}{D_1 + D_2}$$

în care, $D_{1,2}$ reprezintă coeficientul de repartiție în prezența ambilor extractanți (TDBM + MEC), D_1 reprezintă coeficientul de repartiție în prezența numai a metiletilcetonei și D_2 reprezintă coeficientul de repartiție al paladiului în prezență de tiodibenzoilmetan.

Rezultate și discuții

Influența solventului. Urmărind separarea prin extracție a Pd (II) cu soluții de tiodibenzoilmetan în solvenți nepolari s-a constatat că nu se formează complecși extractibili. Nu se formează complecși extractibili nici dacă alături de tiodibenzoilmetan, în solvenți organici nepolari, se adaugă un extractant suplimentar cum ar fi tributilfosfatul (reactiv utilizat la extracția ionilor metalici sub forma asocierilor ionice). Schimbarea solventului nepolar cu un solvent mai polar, metiletilcetona, a condus la obținerea unor rezultate satisfăcătoare. Metiletilcetona este cunoscută și ca reactiv generator de asocieri ionice. Echilibrele asocierilor ionice se realizează rapid, fiind dependente de aciditatea fazei apoase. Extracția Pd(II) folosind ca solvent și reactiv metiletilcetona este incompletă. Procentul de extracție scade cu creșterea *p*H-lui fazei apoase. Dacă se utilizează ca reactiv tiodibenzoilmetanul dizolvat în metiletilcetonă, Pd(II) este extras cantitativ (figura 1).

Influența concentrației TDBM-lui. Experimental se constată o dependență a procesului de extracție a Pd(II) de concentrația tiodibenzoilmetanului în metiletilcetonă. La concentrații mici de tiodibenzoilmetan, creșterea *p*H-lui produce o scădere a procentului de extracție deoarece procesul predominant nu este cel de formare al asocierilor ionice și cel de formare al chelatului (figura 2).

Studiul efectului sinergic. Rezultatele experimentale obținute confirmă existența în sistemul Pd(II)—TDBM—MEC a unui efect sinergic pozitiv, ce are ca efect mărirea procentului de extracție a paladiului (tabelul 1).

În tabelul 1 nu este cuprinsă valoarea coeficientului de repartiție al paladiului în prezența tiodibenzoilmetanului (D_2) care este egal cu zero.

Coeficientul sinergic S, ca mărime ce caracterizează abaterea de la aditivitate a fenomenului de extracție, crește cu creșterea *p*H-ului fazei apoase și cu mărirea concentrației tiodibenzoilmetanului.

Spectrul de absorbție. Dat fiind faptul că echilibrul de extracție se realizează rapid, extracția Pd(II) fiind totală și complexul extractibil este colorat în galben-portocaliu s-a elaborat o nouă metodă spectrofotometrică de determinare cantitativă a paladiului. Din analiza spectrului de absorbție în vizibil și ultraviolet, prezentat în figura 3, se constată că sistemul Pd(II)—TDBM—MEC prezintă un maxim la 465 nm deplasat față de sistemul TDBM—MEC ce prezintă un maxim la 345 nm, ceea ce dovedește formarea unui complex cu Pd(II).

Metodă extractiv-spectrofotometrică de determinare a Pd(II). Metoda constă în următoarele: volume de soluții apoase care conțin 0,5—8 μg Pd(II)/ml, având *p*H-ul cuprins între 3,00 și 5,00, se echilibrează cu volume egale de soluții de tiodibenzoilmetan 0,05 M în metiletilcetonă. După agitarea fazelor timp de 10 min, se separă faza organică și se fotometrează, față de o probă martor, la lungimea de undă egală cu 465 nm în cuve de 1 cm. Rezultatele spectrofotometrice privind determinarea cantitativă a paladiului prin extracție cu tiodibenzoilmetan în metiletilcetonă sînt prezentate în tabelul 2.

Legea lui Lambert-Beer, în determinarea spectrofotometrică, poate fi considerată din punct de vedere matematic o dreaptă caracterizată de ecuația:

$$y = a + bx$$

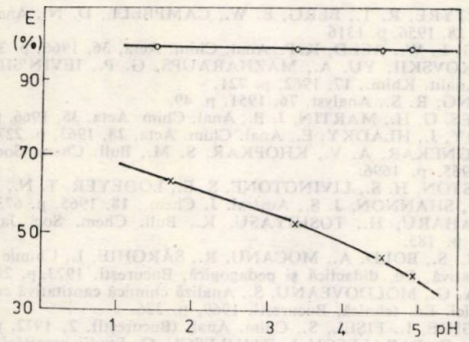


Fig. 1. Extracția Pd(II) la diverse *p*H-uri a fazei apoase:
—×— cu MEC; —O— cu TDBM 0,05 moli/l în MEC

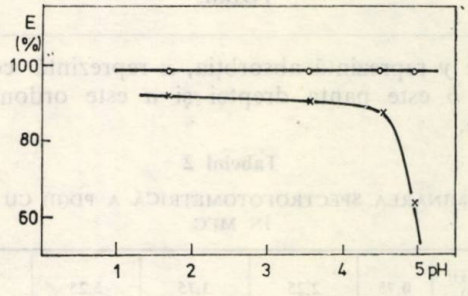


Fig. 2. Dependența extracției Pd(II) de concentrația reactivului:
—O— [TDBM] = 0,05 moli/l; —×— [TDBM] = 0,01 moli/l

Tabelul 1

EXTRACȚIA SINERGICĂ A PALADIULUI

pH	Pd(II) cu MEC		Pd (II) cu TDBM 0,01 M în MEC			Pd (II) cu TDBM 0,05 M în MEC		
	D_1	E, %	$D_{1,2}$	E, %	S	$D_{1,2}$	E, %	S
1,70	1,10	63,50	6,41	92,37	0,76	119	99,47	2,03
3,55	0,71	53,00	5,00	90,10	0,85	119	99,47	2,22
4,50	0,51	45,00	4,00	87,92	0,89	119	99,47	2,26
4,92	0,42	40,00	1,03	65,20	0,40	119	99,47	2,45

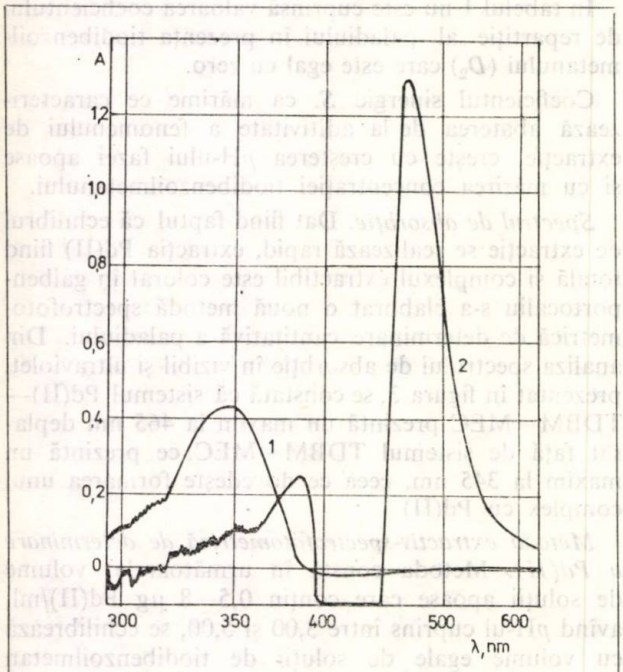


Fig. 3. Spectrul de absorbție:
1 — Sistemul TDBM-MEC; *2* — Sistemul TDBM—MEC—Pd(II)

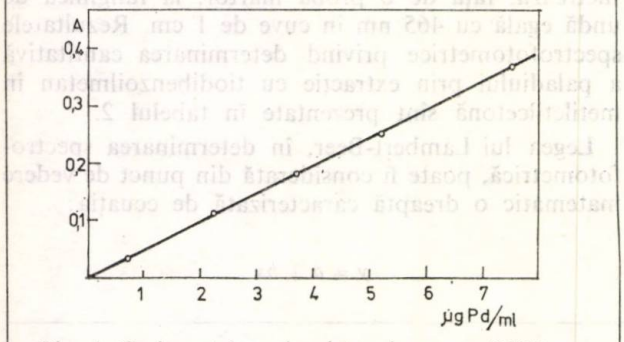


Fig. 4. Curba etalon de determinare a Pd(II) cu TDBM.

în care y reprezintă absorbția, x reprezintă concentrația, b este panta dreptei și a este ordonata la origine.

Tabelnl 2

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A PD(II) CU TDBM ÎN MEC

μg Pd (II)/ml (x_i)	0,75	2,25	3,75	5,25	7,50
Absorbția (y_i)	0,04	0,138	0,187	0,283	0,370

Din prelucrarea statistică a datelor experimentale se determină constantele a și b date de relațiile:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \sum_{i=1}^{n} y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} x_i y_i}{n \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}$$

în care n reprezintă numărul datelor experimentale.

Ecuația dreptei de calibrare în urma prelucrării statistice este următoarea:

$$y = 0{,}0143 + 0{,}0485x$$

Se observă că există o dependență liniară între concentrația în Pd(II) și absorbanță, respectîndu-se legea lui Lambert-Beer, metoda permițînd determinarea Pd(II) între limitele 0,5—8 μg Pd(II)/ml. Coeficientul molar de absorbție are valoarea $\varepsilon = 5500$ moli^{-1}.cm^{-1}, asigurînd și o bună sensibilitate, comparabilă cu alte metode.

Concluzii

Pe baza studiului efectuat se constată prezența unui efect sinergic pozitiv în sistemul Pd(II)—TDBM-MEC. Se propune o metodă spectrofotometrică de determinare a Pd(II) care permite determinarea Pd(II) între limitele 0,5—8 μg Pd(II)/ml.

Bibliografie

1. McINTYRE, R. T., BERG, E. W., CAMPBELL, D. N., Anal. Chim. Acta, **28**, 1956, p. 1316
2. BERG, E. W., REED, K. P., Anal. Chim. Acta, **36**, 1966, p. 372.
3. BANKOVSKII, YU. A., MAZHARAUPS, G. P., IEVIN'SH, A. F., Zh. Analit. Khim., **17**, 1962, p. 721.
4. YOUNG, R. S., Analyst, **76**, 1951. p. 49.
5. AYRES, G. H., MARTIN, J. B., Anal. Chim. Acta, **35**, 1966, p. 181.
6. STARY, J., HLADKY, E., Anal. Chim. Acta, **28**, 1963, p. 227.
7. RAUGNEKAR, A. V., KHOPKAR, S. M., Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1965, p. 1696.
8. CHASTON, H. S., LIVINGTONE, S. E., LODEYER, T. N., PIKLES, V. A., SHANNON, J. S., Austral. J. Chem., **18**, 1965, p. 673.
9. TAKAHARU, H., TOSHIYASU, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 1972, p. 185.
10. FIȘEL, S., BOLD, A., MOCANU, R., SÂRGHIE, I., Chimie analitică cantitativă, Ed. didactică și pedagogică, București, 1973, p. 284.
11. POPA, G., MOLDOVEANU, S., Analiză chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. tehnică, București, 1969, p. 326.
12. SÂRGHIE, I., FIȘEL, S., Chim. Anal. (București), **2**, 1972, p. 113.
13. POPA, G., PARALESCU, I., BAIULESCU, G., Studii, cercetări chimice, **9**, 1961, p. 85.
14. TAUBE, M., Radiokhimiya, **4**, 1962, p. 260.

Intrat în redacție: 25.II.1981

ION COSTOV
ELENA MIHĂILĂ
LIVIU MIHAIL BĂLOIU

Metodă rapidă de dozare în prezență a ionilor de potasiu și amoniu prin spectrofotometrie de infraroșu

C.Z. 543.42.062:546.32:546.39

Se propune o metodă spectrofotometrică în IR pentru determinarea conținutului de ioni de amoniu și de potasiu dintr-o soluție apoasă, prin precipitarea ambilor ioni cu tetrafenilborat de sodiu și prin măsurarea absorbanței benzilor de la 3205 și 600 cm^{-1} din spectrul în IR al precipitatului obținut, dispersat în ulei de parafină. Raportul absorbanțelor celor două benzi multiplicat cu factorul 30,0 dă direct procentul de moli amoniu din amestecul de amoniu și potasiu.

A method for the determination of ammonium ions from an ammonium — potassium mixture by IR spectrophotometry is proposed. The two ions are precipitated with sodium tetraphenylborate, the dried precipitate is dispersed in nujol and the absorbances of two bands, at 3205 and at 600 cm^{-1}, respectively, is recorded. The ratio of these two absorbances, multiplied by a 30.0 factor, directly gives the percent (in moles) of ammonium ions in the mixture.

Предлагается ИК спектрофотометрический метод для определения содержания ионов аммония и калия в водном растворе осаждением обеих ионов тетрафенилборатом натрия и измерением абсорбционности полос при 3205 и 600 $см^{-1}$ в ИК спектре полученного осадка, диспергированного в парафиновом масле. Соотношение абсорбционностей двух полос, умноженное на 30,0 дает непосредственно молярный процент аммония в смеси аммоний-калий.

Pentru analiza cantitativă a ionilor de potasiu și amoniu, una din metodele ce dau bune rezultate o constituie precipitarea cu tetrafenilborat de sodiu, reactivul Kalignost [1]. Pentru dozarea celor doi ioni în prezență, există elaborate mai multe tehnici de lucru [2], care au însă dezavantajul că necesită un număr mare de operații și implicit un volum mare de timp.

În cele ce urmează se propune o metodă bazată pe spectrofotometria în infraroșu pentru estimarea rapidă a conținutului procentual al celor doi ioni în amestec. La elaborarea metodei s-a ținut seama de faptul că spectrul de infraroșu al tetrafenilboratului de potasiu este întrutotul asemănător (ca poziție a benzilor și ca intensitate a acestora) cu spectrul tetrafenilboratului de amoniu, în care mai apar însă în plus benzile corespunzătoare legăturii N—H din ionul amoniu. Existînd benzi comune, cele ale ionului tetrafenilborat, și benzi specifice ionului amoniu, concentrația acestuia în precipitatul care conține ambii ioni, potasiu și amoniu, se poate face simplu și rapid.

Ing. ION COSTOV, ing. ELENA MIHĂILĂ și ing. LIVIU MIHAIL BĂLOIU, Institutul de cercetări și proiectări pentru epurarea apelor reziduale — București.

Partea experimentală

Soluțiile conținînd ioni de K^+ și NH_4^+ au fost tratate cu tetrafenilborat de sodiu după metoda descrisă în literatură. Precipitatul obținut, după filtrare pe creuzet cu masă filtrantă cu pori fini, a fost spălat pînă la dispariția din filtrat a ionilor de sodiu, apoi uscat la etuvă și adus la greutate constantă.

Pentru înregistrarea spectrelor în IR, o probă din precipitatul uscat a fost dispersată în ulei de parafină, iar suspensia s-a plasat în strat capilar între două ferestre de KBr.

Spectrele în IR au fost înregistrate pe un spectrofotometru SPECORD IR 75 Karl Zeiss Yena, cuplat prin intermediul adaptorului A 71 la un înregistrator K 201 (produs de asemenea de K. Zeiss Yena) reglat pentru a lucra în regim logaritmic, înregistrînd astfel spectrul direct în absorbanță. Măsurarea absorbanțelor s-a făcut prin metoda liniei de bază, înălțimile fiind măsurate direct în mm.

Verificarea bunei funcționări a montajului s-a făcut înregistrînd spectrul unei folii de polistiren concomitent în transmisie de către IR 75 și în absor-

banţă de către K 201. Din spectrul în transmisie s-au calculat apoi absorbanţele cu relaţia:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

unde I_0 reprezintă distanţa între linia de bază şi linia ce corespunde transmisiei de 0% iar I distanţa între vîrful benzii şi linia de 0%. Concordanţa între absorbanţele astfel calculate şi cele înregistrate direct pe K 201 este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

TESTAREA SISTEMULUI IR 75 — A 71 — K 201.

Banda polistirenului, cm^{-1}	$A_{calc.}^{IR\ 75}$	A^{K201} mm	$\frac{K\ 201^A}{IR\ 75^A}$
3095	0,181	33	182
3080	0,43	76	177
2851	0,445	82	184
1602	0,55	96	175
1575	0,22	38,5	175
1069	0,205	36	176
1028	0,35	62	177
907	0,225	39	173
val. medie			177 ± 5

Rezultate şi discuţii

Spectrele în IR ale tetrafenilboratului de potasiu şi respectiv de amoniu sînt prezentate în figura 1. S-a optat pentru spectre înregistrate în ulei de parafină în strat capilar întrucît aceasta reprezintă metoda cea mai rapidă de preparare a probei pentru spectroscopie în IR.

Se poate remarca în spectrul tetrafenilboratului de amoniu prezenţa a două benzi suplimentare faţă de spectrul compusului corespunzător cu potasiu, anume cea de la 3 205 cm^{-1} şi respectiv 1 380 cm^{-1}. Dat fiind că prima bandă este mai intensă şi de asemenea este o bandă izolată (cea de la 1 380 cm^{-1} apărînd ca o „ramură" a benzii de la 1 360 cm^{-1} a uleiului de parafină), banda de la 3 205 cm^{-1} a fost aleasă ca bandă analitică pentru ionul amoniu.

Pentru ionul tetrafenilborat există la dispoziţie mai multe benzi. Pornind tot de la criteriile intensităţii lor şi al trasării comode a liniei de bază, deci plasarea în spectru departe de benzile de absorbţie ale uleiului de parafină, s-au ales pentru testare două benzi, anume cele de la 1 150 cm^{-1} şi de la 600 cm^{-1}.

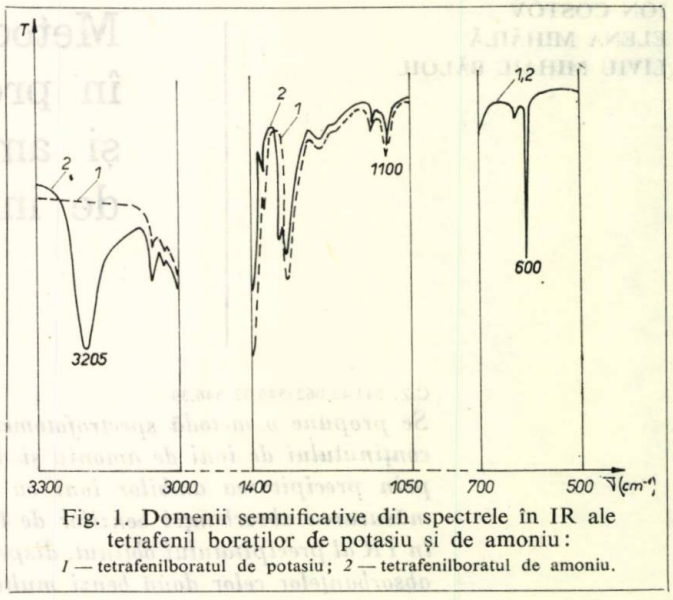


Fig. 1. Domenii semnificative din spectrele în IR ale tetrafenil boraţilor de potasiu şi de amoniu:
1 — tetrafenilboratul de potasiu; *2* — tetrafenilboratul de amoniu.

Admiţînd că banda de la 3 205 cm^{-1} exprimă concentraţia tetrafenilboratului de amoniu, exprimată în moli iar banda de la 1 150 (sau 600) cm^{-1} corespunde sumei, exprimată de asemenea în moli, a tetrafenilboratului de potasiu şi amoniu, rezultă imediat:

$$\%\ \text{moli}\ NH_4BPh_4 = \frac{\text{moli}\ NH_4BPh_4}{\text{moli}\ NH_4BPh_4 + \text{moli}\ KBPh_4} = \frac{A^{3205}\, a^{3205} ld}{Aald} = \frac{A^{3205}\, a^{3205}}{Aa} = k\,\frac{A^{3205}}{A} \qquad (2)$$

unde prin A^{3205} şi a^{3205} s-au notat absorbanţa măsurată şi respectiv absorbanţa molară a benzii de la 3 205 cm^{-1} iar prin A şi a parametrii similari ai benzii alese pentru ionul tetrafenilborat; prin l s-a notat grosimea stratului iar prin d diluţia probei în ulei de parafină. Se poate vedea că rezultatul final nu depinde nici de diluţia probei în uleiul de parafină şi nici de grosimea stratului. Pregătirea probei este astfel foarte simplă, neimplicînd cîntăriri, utilizare de inele distanţiere ş.a.

Pentru verificarea relaţiei (2) s-au preparat o serie de soluţii conţinînd cantităţi cunoscute de ioni K^+ şi NH_4^+ şi s-au tratat în modul descris. Rezultatele obţinute pentru fiecare din cele două benzi posibile ale tetrafenilboratului sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

TRASAREA DREPTELOR DE ETALONARE ŞI ALEGEREA BENZILOR ANALITICE

Proba	Concentraţia NH_4^+ moli %	A_{3205}	A'_{3205}	A_{1100}	A_{600}	$\frac{A_{3205}}{A_{1100}}$	$\frac{A'_{3205}}{A_{1100}}$	$\frac{A_{3205}}{A_{600}}$	$\frac{A'_{3205}}{A_{600}}$
1	10,41	17,6	15,0	24,0	40,0	0,733	0,625	0,440	0,375
2	10,41	11,0	9,0	17,0	35,0	0,647	0,529	0,314	0,257
3	30,9	40,7	39,0	22,0	39,0	1,850	1,770	1,043	1,000
4	51,1	48,5	45,0	17,0	25,5	2,853	2,647	1,900	1,765
5	51,1	28,5	26,0	12,5	16,0	2,280	2,080	1,780	1,625
6	70,9	42,0	39,0	10,5	16,0	4,000	3,715	2,625	2,437
7	70,9	45,0	41,5	11,8	17,7	3,814	3,517	2,543	2,344
8	90,4	77,2	73,5	16,0	24,5	4,825	4,594	3,151	3,000
criteriul Gauss						19,67	21,80	4,45	3,85

Cele două şiruri de valori care apar la fiecare din benzile tetrafenilboratului se datoresc faptului că absorbanţa benzii de la 3 205 cm^{-1} a fost măsurată în două moduri diferite: o dată trasînd o linie de bază paralelă cu abscisa, pornind de la numere de undă mari, a doua oară (la valorile notate cu „prim") unind prin linia de bază extremităţile benzii, situate aproximativ la 3 270 şi respectiv 3 060 cm^{-1}.

Trasînd prin metoda celor mai mici pătrate dreptele corespunzătoare ecuaţiei (2) pentru cele patru şiruri de valori şi aplicînd criteriul de concordanţă al lui G a u s s [3] se obţin valorile din ultimul şir al tabelului 2, care indică banda de la 600 cm^{-1} şi banda de la 3 205 cm^{-1} citită prin unirea extremităţilor bazei ca fiind perechea care conduce la cele mai bune rezultate.

Pentru confirmare s-au făcut mai multe analize asupra unei soluţii de compoziţie cunoscută, valorile obţinute fiind prezentate în tabelul 3. Rezultatele confirmă buna reproductibilitate a metodei, rezultate obţinute cu ajutorul relaţiei:

$$\% \text{ moli } NH_4^+ = 30{,}0 \frac{A^{3205}}{A^{600}} \qquad (3)$$

Tabelul 3

VERIFICAREA REPRODUCTIBILITĂŢII METODEI

Proba	h^{3205}	h^{600}	h^{3205}/h^{600}	% NH_4^+
1	9,0	11,5	0,783	23,49
2	22,1	26,2	0,844	25,32
3	33,0	37,3	0,885	26,55
4	31,0	36,8	0,842	25,26
5	26,3	31,0	0,848	25,44
	valoare medie			25,21 ± 0,98
	% NH_4^+ pus			25,3

Concluzii

Pe baza celor prezentate, determinarea raportului între ionii de potasiu şi amoniu dintr-o probă de analizat se face în modul următor: ionii de potasiu şi amoniu se precipită cu tetrafenilborat de sodiu, precipitatul se filtrează, spală, usucă şi cîntăreşte. Apoi o mică parte din precipitat este trecută, fără cîntărire, într-un mojar şi dispersată în ulei de parafină, fiind apoi plasată în strat capilar între două ferestre de KBr. Se înregistrează spectrul în IR, de dorit direct în absorbanţă, în domeniile 3 500—2 900 şi 700—500 cm^{-1}, măsurîndu-se apoi absorbanţele benzilor de la 3 205 cm^{-1} (cu linia de bază trasată prin unirea extremităţilor benzii) şi de la 600 cm^{-1}. Procentul de ioni amoniu, exprimat în moli, se obţine cu relaţia (3), cu o precizie mai bună de 5% în cazul unei singure determinări şi o precizie în jur de 1% dacă se face media cîtorva măsurători. Conţinuturile în ioni potasiu şi amoniu se calculează apoi imediat cunoscînd suma maselor tetrafenilboraţilor respectivi şi compoziţia precipitatului.

Durata unei analize, de la obţinerea precipitatului uscat de tetrafenilboraţi, nu depăşeşte 10 min (dacă înregistrarea spectrului în IR s-a făcut direct în absorbanţă).

Bibliografie

1. POPA, GR., MOLDOVEANU, S., Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Bucureşti, Ed. tehnică 1969, p. 31.
2. RUDOLF, W., SAUNIER, H., Z. Analyt. Chem., **137**, 1952, p. 1. FLASCKA, H., HOLASEK, A., AMIN A.M., Z. Analyt. Chem., **138**, 1953, p. 161.
3. CONSTANTINESCU, I., GOLUMBOVICI, D., MILITARU, C., Prelucrarea datelor experimentale cu calculatoare numerice Bucureşti, Ed. tehnică, 1980, p. 92.

Intrat în redacţie: 20. X. 1981

recenzii

K. DOEFFEL şi K. ECKSCHLAGER: Optimale Strategien in der Analytik. **Strategii de optimizare în analiza chimică**, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981, 246 pag.

Cartea „Strategii de optimizare în analiza chimică", avînd drept autori pe Klaus Doeffel şi Karel Eckschlager — cunoscuţi şi prin alte lucrări de aplicare în chimie a statisticii matematice — a apărut în anul 1981, în „Editura pentru Industria Materialelor de Bază" din Leipzig.

În lucrare sînt tratate posibilităţile de alegere a variantei optime de rezolvare a unei probleme de analiză chimică, prezentîndu-se atît modurile de lucru pentru operaţii tipic analitice, cît şi aspecte mai generale ale organizării laboratorului de analiză.

Odată cu dezvoltarea din ultimii 50 de ani a chimiei analitice, numărul relativ mic de metode care permiteau rezolvarea unei probleme analitice concrete este înlocuit de o multitudine de metode şi tehnici care au determinat apariţia unor direcţii specializate şi distincte chiar în cadrul unei singure metode. Acest fapt a condus la o problematică nouă, care vizează găsirea unor soluţii corespunzătoare în alegerea metodei optime de lucru, a condiţiilor celor mai adecvate care trebuie adoptate pentru rezolvarea problemei analitice date.

Un element ajutător în rezolvarea acestui gen nou de probleme îl reprezintă metodele derivate de la alte discipline, în special de la matematică. Metodele matematice propuse sînt adoptate domeniului chimiei analitice, ele permiţînd o interpretare corectă a datelor măsurătorilor analitice.

Strategia de lucru la rezolvarea problemelor concrete de analiză s-a dat pe baza asimilării prelucrării datelor teoriei informaţionale, a statisticii matematice, a teoriei grafice, luîndu-se în considerare, de regulă, mai mulţi factori interdependenţi.

Metodologiile de lucru elaborate pe astfel de considerente au condus în final la elaborarea unor tehnici care să faciliteze alegerea unor strategii de lucru optime.

Cartea — avînd în vedere problematica prezentată — se adresează, în special, chimiştilor analişti din institute şi facultăţi, precum şi celor care lucrează direct în industrie. Modelele de prelucrare a datelor unor determinări pot prezenta interes şi pentru toţi cei ce operează cu astfel de date, cum ar fi cercetătorii din domeniul medicinei, biologiei etc.

R. LERCA

SANDA BUDRUGEAC
ELENA PURICEL
TITUS CONSTANTINESCU
NICOLAE PALIBRODA

Determinarea gaz-cromatografică a compoziției gudronului brut de la cocserii

C.Z. 543. 544.25; 665.637

La studiul compoziției gudronului brut și a distilatelor lui, s-a utilizat extracția selectivă lichid/lichid, urmată de analiza gaz-cromatografică pe coloane capilare, și confirmarea rezultată prin cuplarea metodelor gaz-cramatografie cu spectrometrie de masă. Au fost stabilite metode calitative și cantitative gaz-cromatografice pentru analiza a 45 de compuși acizi, bazici, neutri, pe amestecuri sintetice. Sînt prezentate aspecte calitative pe probe de distilare ale gudronului.

Crude tar and its derivatives compositions were studied by selective L/L extraction, followed by gas-chromatographic analysis on capilar columns and confirmed by GCCC-MS coupling. Gas chromatographic qualitative and quantitative methods were established for the analysis of 45 acid, basic and neutral compounds on synthetic mixtures. Qualitative aspects are presented for tar distillate samples.

При изучении состава сырого гудрона и его дистиллятов применялась селективная экстракция Ж/Ж с последующим газхроматографическим анализом на капиллярных колоннах и подтверждением сочетанием GCCC — MS Были установлены качественные и количественные газхроматографические методы анализа 45 кислотных, основных и нейтральных соединений на синтетических смесях. Представлены качественные аспекты на образцах дистиллятов гудрона.

Complexitatea compoziției gudronului brut și a distilatelor lui a fost constatată gaz-cromatografic (GC), prin punerea în evidență a unor compuși de tipul: fenol, metil fenol, naftol, anilină, piridină, chinolină (și derivații lor), hidrocarburi parafinice, olefinice, hidrocarburi aromatice polinucleare (HAP) și al unor compuși heterociclici [1].

Compușii menționați au caracter acid, bazic sau neutru, și pentru o analiză eficientă se impune o separare preliminară pe clase de compuși [1—3], urmată de analiza GC utilizînd coloane capilare de înaltă rezoluție, iar pentru confirmarea rezultatelor metodele gaz—cromatografice și spectrometrice de masă (GCCC—MS) [1, 2, 4—23].

În scopul măririi sensibilității metodei GC și pentru o mai bună separare, s-au utilizat și tehnici de derivatizare, cum ar fi: pentru compușii acizi, sililarea [24] sau transformarea lor în bromderivați [25]; pentru compușii bazici, transformarea în dimetiltiofosfinamide [26]. S-au realizat separări specifice de izomeri ai hidrocarburilor aromatice și ai HAP, utilizînd și cristale lichide drept faze staționare [27—29].

Luînd în considerare acest mod general de abordare, descris în literatura de specialitate, pentru analiza produselor menționate, s-a urmărit stabilirea unei metode de analiză GC pentru compușii de interes din gudron și distilatele lui, în scopul valorificării lor superioare.

Lucrarea prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse în acest scop, care au condus la o metodă, în următoarea secvență de operații:

— fracționarea probei în compuși aiczi, bazici și neutri, printr-o extracție selectivă L/L (lichid — lichid);

— analiza GC (pe coloană capilară din sticlă) calitativă și semicantitativă, a fiecărei fracțiuni (pentru a fixa domeniile de concentrație);

— analiza GC cantitativă folosind metoda standardului intern (SI).

În acest fel pot fi determinați circa 45 de compuși importanți pentru industria de sinteză.

Partea experimentală

1. *Separarea prin extracție selectivă L/L*

Schema generală de extracție L/L este prezentată în figura 1.

Chim. SANDA BUDRUGEAC, ing. ELENA PURICEL dr. chim. TITUS CONSTANTINESCU, Institutul central de chimie, Centrul de chimie fizică — București.
Dr. fiz. NICOLAE PALIBRODA, Institutul de tehnologie izotopică și moleculară, Cluj-Napoca.

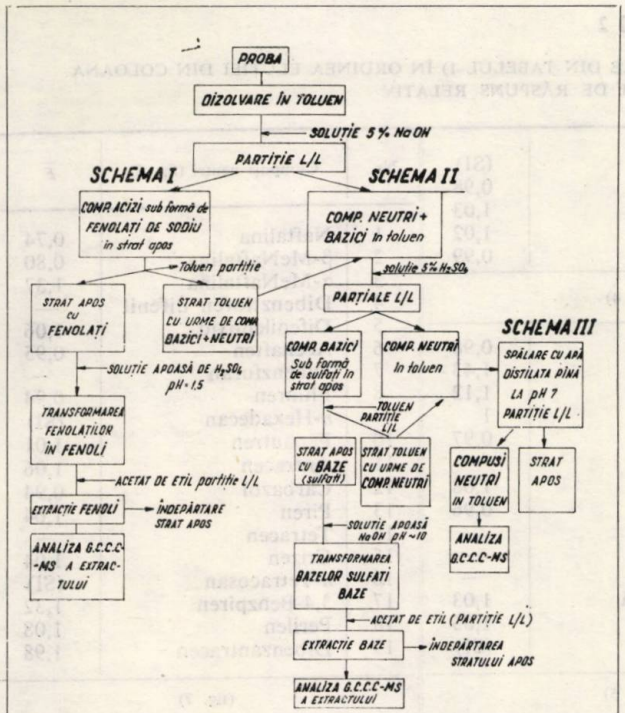


Fig. 1. Schema generală de prelucrare a gudronului brut și a distilatelor acestuia prin extracție selectivă L/L.

Urmărind indicațiile din schemă, proba (gudron sau distilat) se dizolvă inițial în toluen. Soluția obținută se introduce într-o pîlnie de separare și se extrag, succesiv, compușii acizi cu porțiuni de 3×20 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu 5%, agitîndu-se de fiecare dată cîte cinci minute.

Dată fiind densitatea diferită a probelor, raportul toluen—soluție de extracție (soluție apoasă de hidroxid de sodiu 5%) pentru cantități luate în lucru cuprinse între 3—6 grame, variază între 1 : 1 și 2 : 1.

Compușii acizi puși în libertate (fig. 1, schema I) sînt extrași, din extractele apoase reunite cu porțiuni de 10, 5, 5 ml acetat de etil. Extractele în acetat de etil, reunite, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru (0,5—1 g) și se aduc la balon cotat.

La fel se procedează pentru compușii bazici, utilizîndu-se, pentru extracție, soluție apoasă de acid sulfuric, 5% (fig. 1, schema II).

După extracția compușilor acizi și bazici, soluția rămasă, care conține compușii neutri, se prelucrează după schema III—figura 1.

2. *Determinarea gaz-cromatografică a compușilor acizi, bazici și neutri*

Aparatură, accesorii:

Gaz-cromatograf CARLO ERBA 2400.

Programator de temperatură CARLO ERBA model 220.

Integrator VIDAR 6300.

Inregistrator SPEEDOMAX XL 681.

Detector cu ionizare în flacără (FID).

Coloane cromatografice — coloane capilare din sticlă fabricate la Centrul de chimie fizică.

Reactivi:

Toți reactivii utilizați au avut puritate analitică și au fost de proveniență FLUKA, MERCK sau indigeni.

Separarea GC pe amestec sintetic de compuși acizi, bazici și neutri a fost realizată utilizînd coloanele cromatografice și condițiile de lucru prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COLOANE CROMATOGRAFICE ȘI CONDIȚII DE LUCRU FOLOSITE PENTRU DETERMINAREA GAZ-CROMATOGRAFICĂ A COMPUȘILOR ACIZI, BAZICI ȘI NEUTRI

Nr. crt.	Coloană cromatografică, L, $\varnothing_i$, FS, n, TZ	Regim de temperatură a coloanei, °C	Gaz purtător, D, R	Clasa de substanțe
1	33 m; 0,3 mm; UCON LB 550 X $n_{Fenol} = 24315$	izoterm la 110°, 9 min; programat cu 6°/min, pînă la 200°	H_2; $D = 3$; $R = 20$	compuși acizi
2	36 m; 0,3 mm UCON HB $n_{Anilină} = 64021$	izoterm la 130°	H_2; $D = 2$; $R = 20$	compuși bazici
3	36 m; 0,3 mm UCON HB $n_{Firidină} = 88839$	izoterm la 60°, 12 min; programat cu 8°/min, pînă la 140°	H_2; $D = 2$; $R = 19$	compuși bazici
4	48 m; 0,35 mm SE-30 $n_{Acridină} = 268136$	izoterm la 180°	H_2; $D = 3,23$; $R = 20$	compus bazic acridină
5	39 m; 0,3 mm OV-101 TZ = 21,27 C_{18-19}	inițial la 100°, programat cu 2°/min, pînă la 250°	H_2; $D = 3$; $R = 20$	compuși neutri
6	39 m; 0,3 mm OV-101 $n_{Inden} = 58204$	izoterm la 60°	H_2; $D = 3$; $R = 20$	compus neutru inden

Legendă: L = lungimea coloanei capilare; $\varnothing_i$ = diametrul coloanei capilare; FS = faza staționară depusă; D = debitul gazului purtător în coloana cromatografică, ml/min; R = raport de divizare; n = număr de talere teoretice;

Tabelul 2

COMPUŞI ACIZI, BAZICI ŞI NEUTRI (ANALIZAŢI ÎN CONDIŢIILE DIN TABELUL 1) ÎN ORDINEA ELUŢIEI DIN COLOANA CROMATOGRAFICĂ. FACTORI DE RĂSPUNS RELATIV

Nr. crt.	Compuşi acizi (fig. 2)	$\bar{F}$
1	2,6-Xilenol	0,81
2	Fenol	0,88
3	*o*-Crezol	0,87
4	*p*-Crezol	0,88
5	*m*-Crezol	0,84
6	2,3,6triMePh	—
7	2,5-Xilenol	0,86
8	3,5-Xilenol	0,86
9	3,4-Xilenol	0,87
10	2,3,5-TriMePh	—
11	4-*sec*BuPh	—
12	4-*terţ*BuPh	—
13	2,4-DisecBuPh	—
14	α-Naftol	
15	β-Naftol	

Nr. crt.	Compuşi bazici (fig. 3)	$\bar{F}$
1	Anilina	1,1
2	*o*-Toluidina	1,53
3	*p*-Toluidina	1,39
4	*m*-Toluidina	1,32
5	2,6-Xilidina	0,92
6	2,4-Xilidina	1,02
7	2,6-Xilenol	(SI)
8	Chinolina	0,98
9	Izochinolina	1,03
10	Chinaldina	1,02
11	Lepidina	0,99

(fig. 4)

1	Piridina	0,98
2	α-Picolina	1,43
3	2,6-Lutidina	1,12
4	β-Picolina	1
5	γ-Picolină + 2-Et-Piridină	0,97 —
6	2,5-Lutidină	1,08
7	2,4-Lutidină	0,96
8	2,3-Lutidină	—
9	3-Et-Piridină	—
10	4-Et-Piridină	—
11	2,4,6-Colidină	1,03
12	3,5-Lutidină	1,05
13	2-Octanol	(SI)

(fig. 5)

1	Acridină	0,76
2	Tiantren	(SI)

Nr.	Compuşi neutri (fig. 6)	$\bar{F}$
1	Naftalina	0,74
2	β-MeNaftalina	0,80
3	α-MeNaftalina	1,37
4	Dibenztiofen difenil	—
5	Difenilenoxid	1,06
6	Acenaften	0,95
7	Dibenzfuran	—
8	Fluoren	0,94
9	*n*-Hexadecan	(SI)
10	Fenantren	1,01
11	Antracen	1,06
12	Carbazol	0,94
13	Piren	1,04
14	Tetracen	—
15	Crizen	1,04
16	*n*-Tetracosan	(SI)
17	3,4-Benzpiren	1,32
18	Perilen	1,08
19	Dibenzantracen	1,98

(fig. 7)

1	Inden	0,90
2	*n*-Dodecan	(SI)

Legendă: F = factor de răspuns relativ mediu; *SI* = standard intern

În acest scop, se prepară soluţii de compuşi acizi, bazici şi neutri, cu concentraţii cuprinse în domeniile:

— 20—100 ng/μl pentru compuşii acizi (tabelul 2, fig. 2) utilizînd ca standard intern 1,4-dimetoxihidrochinonă (în concentraţie constantă de 72ng/μl);

— 900—1200 ng/μl pentru compuşii bazici tabelul 2, fig. 3, compuşii 1—6); şi 800—1400 ng/μl (pentru compuşii 8—11, tabelul 2, fig. 3) utilizînd ca standard intern 2,6-xilenol (în concentraţie constantă de 1180 ng/μl);

— 1150—1300 ng/μl pentru compuşii bazici (tabelul 2, fig. 4), utilizînd drept standard intern 2-octanol, în concentraţie constantă de 1100 ng/μl;

— 600—1000 ng/μl pentru acridină (tabelul 2, fig.5), utilizînd drept standard intern tiantren, în concentraţie constantă de 811 ng/μl;

— 150—600 ng/μl pentru compuşii neutri (tabelul 2, fig. 6), utilizînd două standarde interne: *n*-hexadecan (pentru compuşii 1—15), şi *n*-tetracosan (pentru compuşii 17—19), fiecare în concentraţie constantă de 280 ng/μl);

— 110—550 ng/μl pentru inden (tabelul 2, fig. 7), utilizînd standard intern *n*-dodecan, în concentraţie constantă de 330 ng/μl.

Un microlitru (1 μl) din soluţiile amestecurilor sintetice amintite este injectat în cromatograf (în condiţiile din tabelul 1) şi din cromatogramele obţinute (fig. 2—7) se calculează datele de reţinere (timp de reţinere, indici de reţinere, timp de reţinere relativ) necesare identi-

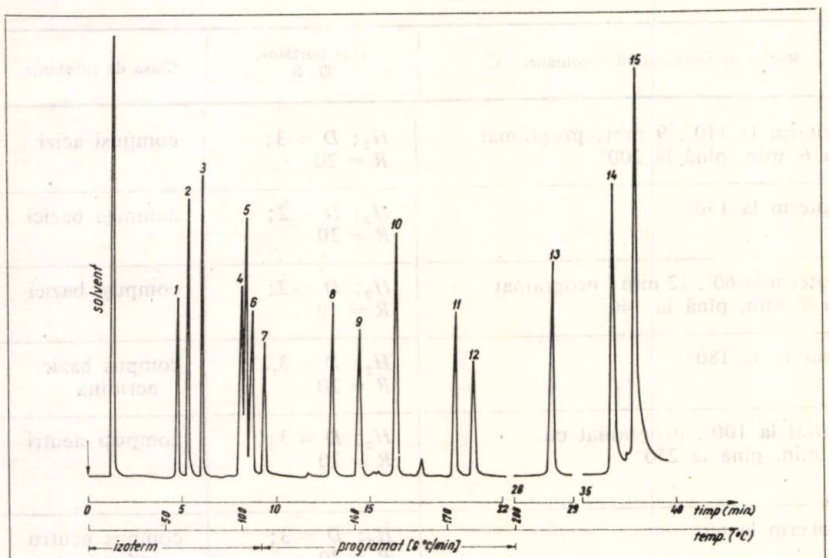


Fig. 2. Cromatograma unui amestec sintetic de compuşi acizi (obţinută în condiţiile de operare din tabelul 1, pct. 1). Denumirea compuşilor este dată în tabelul 2.

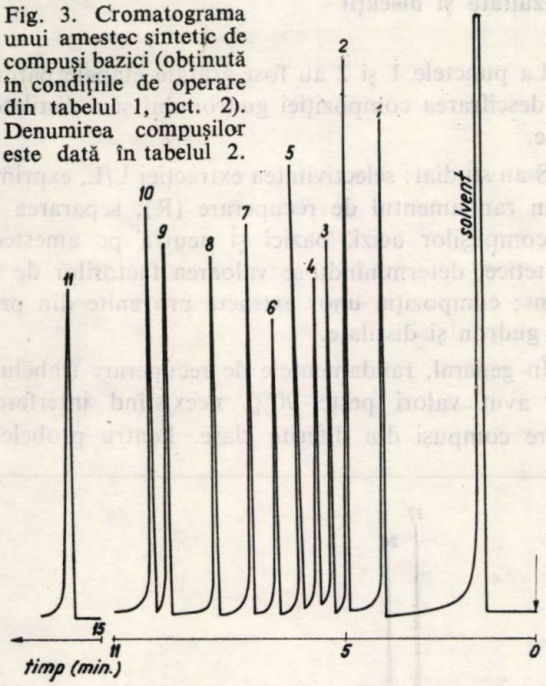


Fig. 3. Cromatograma unui amestec sintetic de compuşi bazici (obţinută în condiţiile de operare din tabelul 1, pct. 2). Denumirea compuşilor este dată în tabelul 2.

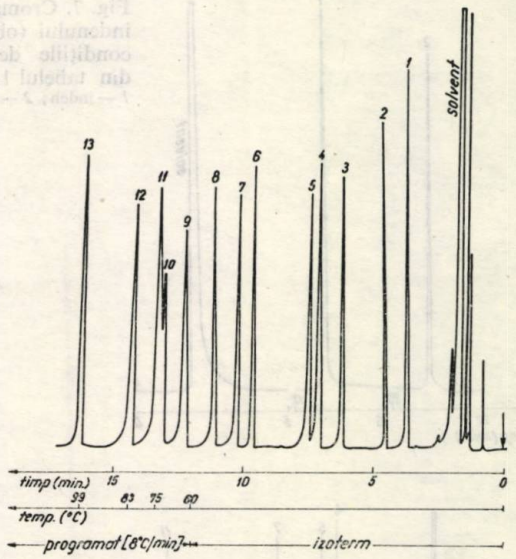


Fig. 4. Cromatograma unui amestec sintetic de compuşi bazici (obţinută în condiţiile de operare din tabelul 1, pct. 3). Denumirea compuşilor este dată în tabelul 2.

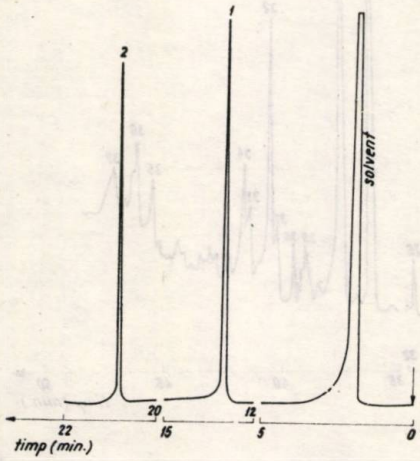


Fig. 5. Cromatograma acridinei (obţinută în condiţiile de operare din tabelul 1, pct.4):
1 — acridina; *2* — tiantren.

ficării acestor compuşi din extractele probelor necunoscute (gudron brut, distilate).

Pentru determinarea cantitativă, se utilizează metoda standardului intern. Se calculează valoarea factorilor de răspuns relativ, la standardele interne corespunzătoare, pe domenii de concentraţii ale compuşilor, în care răspunsul detectorului este liniar (domeniile menţionate).

Gudronul şi distilatele sale se prelucrează după schema din figura 1 extractele obţinute fiind analizate GC în condiţiile din tabelul 1.

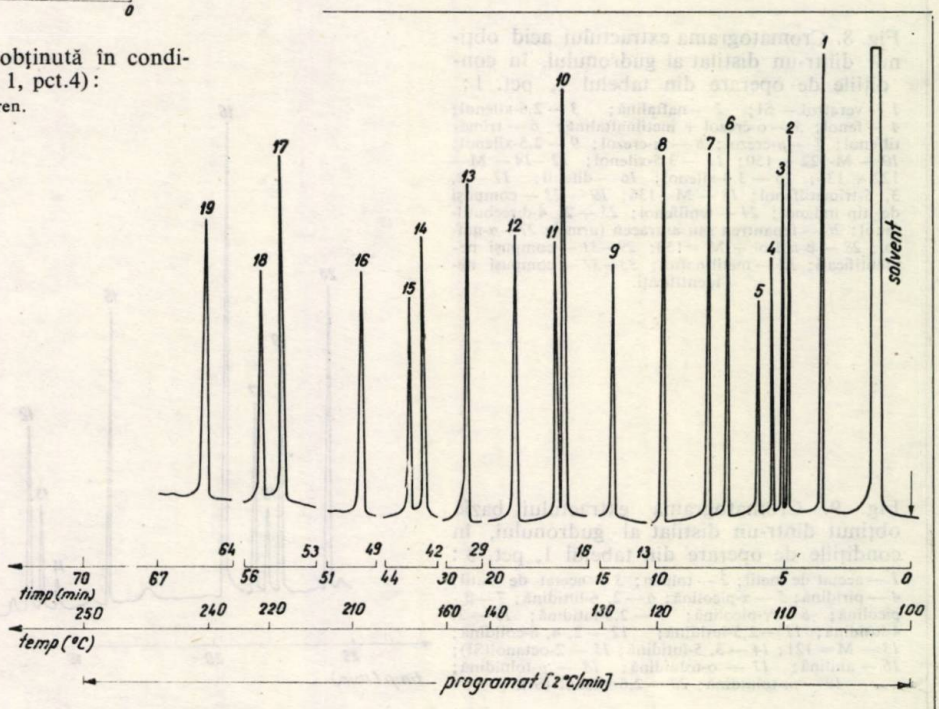


Fig. 6. Cromatograma unui amestec sintetic de compuşi neutri (obţinută în condiţiile de operare din tabelul 1, pct. 5). Denumirea compuşilor este dată din tabelul 2.

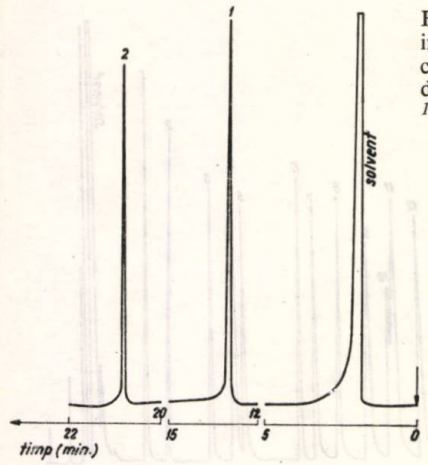


Fig. 7. Cromatograma indenului (obținută în condițiile de operare din tabelul 1, pct. 6): *1* — inden; *2* — n-dodecan.

Rezultate și discuții

La punctele 1 și 2 au fost arătate etapele parcurse la descifrarea compoziției gudronului și a distilatelor sale.

S-au studiat: selectivitatea extracției L/L, exprimată prin randamentul de recuperare (R); separarea GC a compușilor acizi, bazici și neutri, pe amestecuri sintetice, determinîndu-se valoarea factorilor de răspuns; compoziția unor extracte provenite din probe de gudron și distilate.

În general, randamentele de recuperare (tabelul 3) au avut valori peste 90%, neexistînd interferențe între compuși din diferite clase. Pentru probele cu

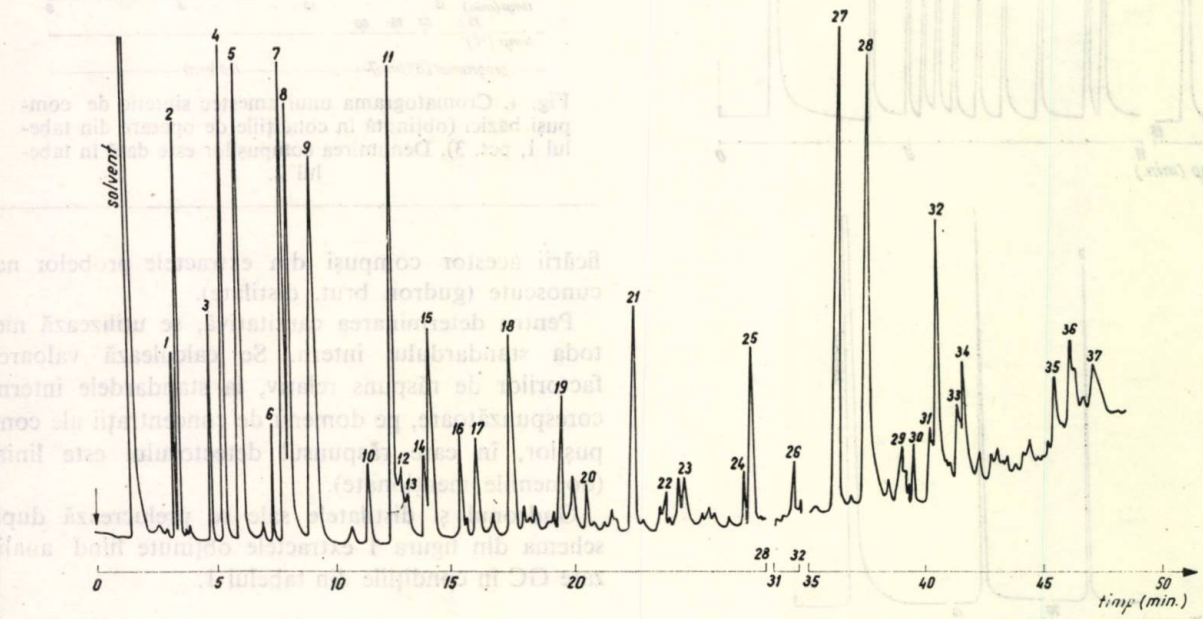


Fig. 8. Cromatograma extractului acid obținut dintr-un distilat al gudronului, în condițiile de operare din tabelul 1, pct. 1;
1 — veratrol — SI; *2* — naftalină; *3* — 2,6-xilenol; *4* — fenol; *5* — o-crezol + metilnaftalină; *6* — trimetilfenol; *7* — *p*-crezol; *8* — *m*-crezol; *9* — 2,5-xilenol; *10* — M-122 + 150; *11* — 3,5-xilenol; *12—14* — M—122 + 136; *15* — 3,4-xilenol; *16* — difenil; *17* — 2, 3, 5-trimetilfenol; *18* — M—136; *19* — *23* — compuși de tip indanol; *24* — fenilfenol; *25* — 2, 4-disecbutilfenol; *26* — fenantren sau antracen (urme); *27*— α-naftol; *28* — β-naftol + M =150; *29—31* — compuși neidentificați; *32* — metil-naftol; *33—37* — compuși neidentificați.

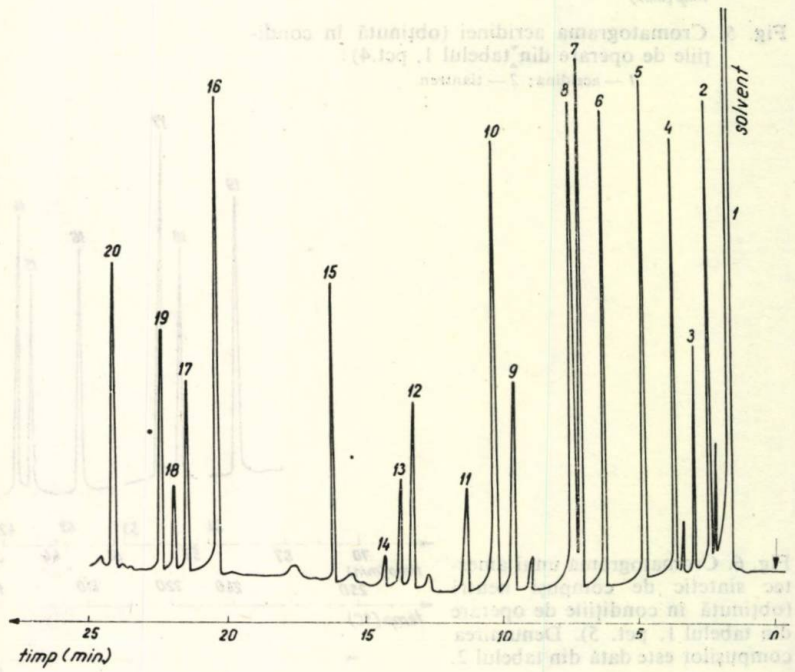


Fig. 9. Cromatograma extractului bazic obținut dintr-un distilat al gudronului, în condițiile de operare din tabelul 1, pct. 3 :
1 — acetat de metil; *2* — toluen; *3* — acetat de butil; *4* — piridină; *5* — α-picolină; *6* — 2, 6-lutidină; *7* —β-picolină; *8* — γ-picolină; *9* — 2,5-lutidină; *10* — 2, 4-lutidină; *11* — 2,3-lutidină; *12* — 2, 4, 6-colidină; *13* — M = 121; *14* — 3, 5-lutidină; *15* — 2-octanol(SI); *16* — anilină; *17* — o-toluidină; *18* — *p*-toluidină; *19* — *m*-toluidină; *20* — 2,6-xilenol (SI).

concentrații mari de fenol și crezoli, este necesar a se efectua cinci extracții succesive, su soluție apoasă de hidroxid de sodiu, 5%; în caz contrar, urme din acești compuși se vor regăsi și în fracția bazică; aceasta, analizată în condițiile prezentate în tabelul 1, duce la o suprapunere a *o*-crezolului cu izochinolina (avînd același timp de eluție), influențînd în acest fel rezultatele cantitative.

Separarea compușilor acizi și bazici din amestecurile sintetice s-a realizat în bune condiții utilizînd faze staționare slab polare de tip poliglicoli (UCON LB 550 X și UCON HB), iar pentru separarea com-

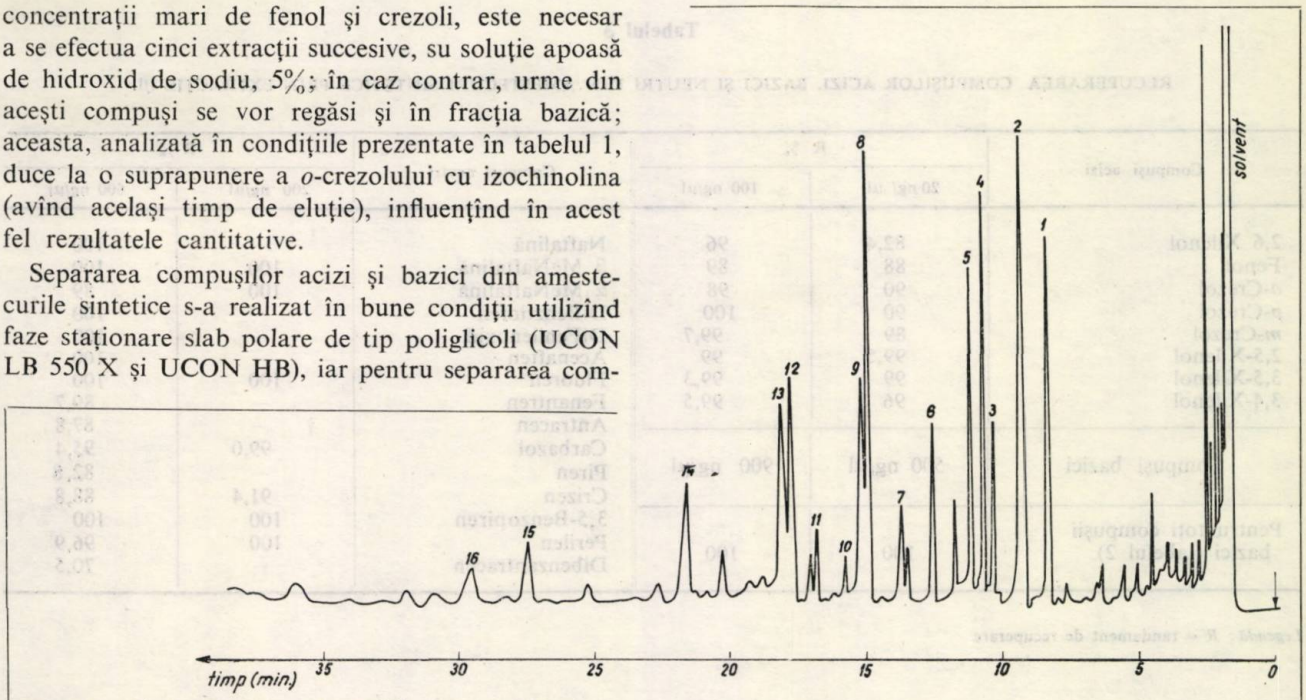


Fig. 10. Cromatograma extractului bazic obținut dintr-un distilat al gudronului, în condițiile de operare din tabelul 1, pct.2.

1 — 2,6-xilenol (SI); *2* — chinolină; *3* — fenol (urme); *4* — izochinolină; *5* — chinaldină; *6* — metilchinolină; *7* — metilchinolină + M = 157; *8* — metilchinolină; *9—11* — metilchinoline; *12* — metilchinolină + M = 157; *13* — lepidină; *14* — M = 171 + 157; *15* — M = 167 + 168; *16* — M = 181

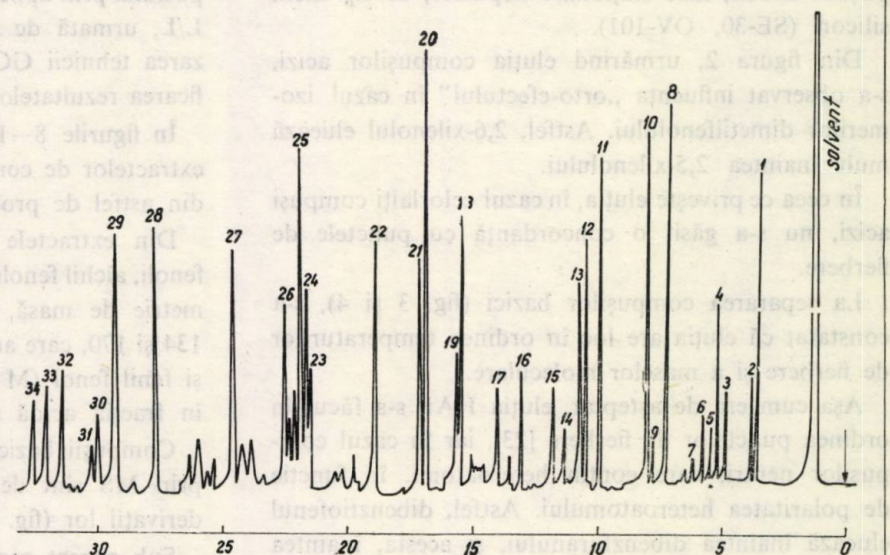
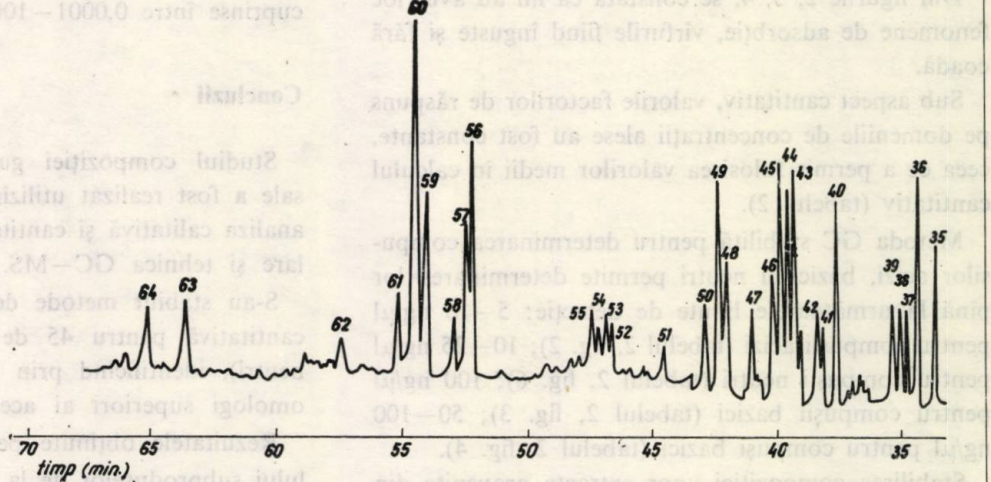


Fig. 11. Cromatograma extractului neutru obținut dintr-un distilat al gudronului, în condițiile de operare din tabelul 1, pct. 5.

1 — naftalina; *2* — dihidrobenzopiran; *3* — ß-metilnaftalina; *4* — α-metilnaftalina; *5* — difenil; *6* — etilnaftalină sau dimetilnaftalină; *7* — difenilenoxid; *8* — acenaften; *9* — M = 168; *10* — di, benztiofen; *11* — fluoren; *12—16* omologi de acenaften; *17* — stilben; *18* — *19* — M = 184; *20* — fenantren; *21* — antracen; *22* — carbazol; *23* — *27* — M = 190, 192, 204; *28* — difenildiacetilenă; *29* — piren; *30* — M = 218; *31* — *35* — compuși neidentificați; *36* — M = 216, 218; *37* — *48* — compuși neidentificați; *49* — tetracen; *50* — crizen; *51—59* — compuși neidentificați; *60* — dibenzpiren; *61* — perilen; *62* — *63* — compuși neidentificați; *64* — dibenzantracen.



Tabelul 3

RECUPERAREA COMPUŞILOR ACIZI, BAZICI ŞI NEUTRI DIN AMESTECURI SINTETICE PRIN EXTRACŢIE L/L.

Compuşi acizi	R %		Compuşi neutri	R %	
	20 ng/ µl	100 ng/µl		200 ng/µl	600 ng/µl
2,6 Xilenol	82,4	96	Naftalină	—	100
Fenol	88	89	β MeNaftalină	100	100
o-Crezol	90	98	α MeNaftalină	100	89
p-Crezol	90	100	DiBenztiofen	—	100
m-Crezol	89	99,7	DiFenilenoxid	—	100
2,5-Xilenol	99,5	99	Acenaften	—	100
3,5-Xilenol	99	99,3	Fluoren	100	100
3,4-Xilenol	96	99,5	Fenantren	—	89,7
			Antracen	—	87,8
Compuşi bazici	500 ng/µl	900 ng/µl	Carbazol	99,0	95,4
			Piren	—	82,8
			Crizen	91,4	88,8
Pentru toţi compuşii bazici (tabelul 2)	100	100	3,5-Benzopiren	100	100
			Perilen	100	96,9
			Dibenzantracen	—	70,5

Legendă: *R* = randament de recuperare

puşilor neutri, faze staţionare nepolare, de tip metil silicon (SE-30, OV-101).

Din figura 2, urmărind eluţia compuşilor acizi, s-a observat influenţa „orto-efectului" în cazul izomerilor dimetilfenolului. Astfel, 2,6-xilenolul eluează mult înaintea 2,5-xilenolului.

În ceea ce priveşte eluţia, în cazul celorlalţi compuşi acizi, nu s-a găsit o concordanţă cu punctele de fierbere.

La separarea compuşilor bazici (fig. 3 şi 4), s-a constatat că eluţia are loc în ordinea temperaturilor de fierbere şi a maselor moleculare.

Aşa cum era de aşteptat, eluţia HAP s-a făcut în ordinea punctelor de fierbere [23], iar în cazul compuşilor neutri, care conţin heteroatomi, în funcţie de polaritatea heteroatomului. Astfel, dibenztiofenul eluează înaintea dibenzfuranului, şi acesta, înaintea carbazolului (fig. 6).

Din figurile 2, 3, 4, se constată că nu au avut loc fenomene de adsorbţie, vîrfurile fiind înguste şi fără coadă.

Sub aspect cantitativ, valorile factorilor de răspuns pe domeniile de concentraţii alese au fost constante, ceea ce a permis folosirea valorilor medii în calculul cantitativ (tabelul 2).

Metoda GC stabilită pentru determinarea compuşilor acizi, bazici şi neutri permite determinarea lor pînă la următoarele limite de detecţie: 5—10 ng/µl pentru compuşii acizi (tabelul 2, fig. 2); 10—25 ng/µl pentru compuşii neutri (tabelul 2, fig. 6); 100 ng/µl pentru compuşii bazici (tabelul 2, fig. 3); 50—100 ng/µl pentru compuşi bazici (tabelul 2, fig. 4).

Stabilirea compoziţiei unor extracte provenite din prelucrarea probelor de gudron şi distilate a fost posibilă prin aplicarea metodologiei descrise (extracţie L/L, urmată de analiza GC), precum şi prin utilizarea tehnicii GCCC—MS (în special, pentru certificarea rezultatelor calitative).

În figurile 8—11, sînt prezentate cromatogramele extractelor de compuşi acizi, bazici şi neutri obţinute din astfel de probe.

Din extractele acide au fost puşi în evidenţă: fenoli, alchil fenoli, naftoli. De asemenea, prin spectrometrie de masă, s-au identificat compuşi cu masa 134 şi 170, care ar putea fi de tip indanol (M = 134), şi fenil fenol (M = 170), compuşi ce se pot extrage în fracţia acidă (fig. 8).

Compuşii bazici identificaţi prin GC şi confirmaţi prin MS sînt de tip anilină, piridină, chinolină şi derivaţii lor (fig. 9 şi 10).

Sub aspect cantitativ, se menţionează că metoda permite analiza compuşilor aflaţi în concentraţii cuprinse între 0,0001—100%.

Concluzii

Studiul compoziţiei gudronului şi a distilatelor sale a fost realizat utilizînd extracţia selectivă L/L, analiza calitativă şi cantitativă GC pe coloane capilare şi tehnica GC—MS.

S-au stabilit metode de determinare calitativă şi cantitativă pentru 45 de compuşi (acizi, bazici şi neutri), identificînd prin MS o serie de izomeri şi omologi superiori ai acestora.

Rezultatele obţinute permit cunoaşterea potenţialului subproduselor de la cocserii în scopul valorificării lor superioare.

Bibliografie

1. PICHLER, H., HENNENBERGER, P., SCHARTZ, G., Brennstoff-Chemie, **49**, nr. 6, 1968, p. S21.
2. PICHLER, H., HERLAN, A., Erdoel Kohle Erdgas — Petrochem. Brennst. Chem., **26**, nr. 6, 1973, p. 338.
3. ZELENIN, N. I., CHERNYSHEVA, K. B., KONDRATEV, V. P., TATARKINA, G. V., GERASKINA, L. G., Deposited Publ. 1973, VINITI 6689-73, Avail. VINITI, p. 13.
4. MACAK, J., BURYAN, P., HRIVNAK, J., J. Chromatog., **89**, nr. 2, 1974, p. 309.
5. DIETZ, W. A., J. Chromatog. Sci., **10**, nr. 6, 1972, p. 423.
6. ONO, A., J. Chromatog, **180**, nr. 1, 1973, p. 170.
7. OLUFSEN, B., J. Chromatog, **179**, nr, 1, 1979, p. 97.
8. NOVOTNY, M., KUMP, R., MERLI, F., TOOD, L. J., Anal. Chem., **52**, nr. 3, 1980, p. 401.
9. SAUERLAND, H. D., ZANDER, M., Erdoel Kohle Erdgas-Petrochem. Brennst. Chem, **25**, nr. 9, 1972, p. 526.
10. MARIICH, L, L., LENKEVICH, Zh, K., Zh. Anal. Khim., **28**, nr. 1, 1973, p. 163.
11. RIJKS, J. A., CRAMERS, C. A., Chromatographia, 7, nr. 3, 1974, p. 99.
12. DIELMANN, R., BORWITZKY, H., HUSMANN, H., J. Chromatog., **167**, 1978, p. 337.
13. BLOMBERG, L., BUIJTEN, J., GAWDLIK, J., WANNMAN, T., Chromatographia, **11**, nr. 9, 1978, p. 521. x
14. NABIVACH, V, M., BURYAN, P., MATSAK, I., Vopr. Khim. Tekhnol., **53**, 1978, p. 64.
15. WAKSMUDZKI, A., CZAJKOWSKA, T., MIEDZIAK, L., Chem. Anal. (Warsow), **23**, nr. 5, 1978, p. 711.
16. SCHULTZ, V. R., JORGENSON, W. J., MASKARINEC. P. M., NOVOTNY, M., TOOD, J. L., Fuell, **58**, nr. 11, 1979, p. 783.
17. BORWITZKY, H., SCHOMBURG, G., J. Chromatog., **170**, nr. 1. 1979, p. 99.
18. LEE, L. M., VASSILAROS, L. D., WHITE, M. C., Anal. Chem., **51**, nr. 6, 1979, p. 768.
19. MUTTON, I. M., J. Chromatog., **172**, 1979, p. 438.
20. SALUSTE, S., KLESMENT, I., KIVIRAHK, S., Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Kem. **28**, nr. 1, 1979, p. 7.
21. BROWN, A. R., SEARL, D. T., J. Chromatog. Sci., **11**, 1979, p. 367.
22. LAO, R. C., THOMAS, R. S., Air Pollut. Aromat. Hydrocarbons, Int. Symp. Chem. Biol.—Carcinog. Mutagen, 3 rd, 1978, p. 429, Edited by Jones, P, W, LEBER, Ph. Ann Arbor Sci., Ann Arbor, Mich
23. DEACONEASA, V., CONSTANTINESCU, T., TRESTIANU, S., Rev. Chim. **28**, nr. 8, 1977, p. 777.
24. IWANAGA, M., HESOI, K., ONISHI, S., SHITSURYO, B., **26**, nr, 3. 1978, p. 2876.
25. HOSHIKA, Y., MUTO, G., J. Chromatog., **179**, 1979, nr. 1, p. 115.
26. JACOB, K., FALKNER, C., VOGT, W., J. Chromatog., **167**, 1978, p. 67.
27. ZIELINSKI, W., L., jr., JANINI, G. M., Proc. ORNL Workshop Exposure Polynucl. Aromat. Hidrocarbons Coal Convers. Processes, 2-nd., 1977, Edited by Gammage, R. B. RSO, Oak Ridge, Tenn., p. 83.
28. CHIAVARI, G. I., PASTORELLI, I., Chromatographia, 7, 1974, nr. 1, p. 30.
29. MARTIRE, D. E., NICOLIC, A., VASANTH, K. L., J. Chromatog. **178**, 1979, nr. 2, p. 401.

Intrat în redacție: 12.XII.1981.

recenzii

THOMAS, H., KLÖPPEL, E., și HÜBNER, E.,: Technische Chemie in Chemieberufen, 2., durchgesehene Auflage. **Chimie tehnică pentru profesiile chimice, ediția a doua, revăzută.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982, 164 pag.

Ținînd seamă de planul obligatoriu de învățămînt, cunoștințele fundamentale de chimie anorganică și de chimie organică sînt expuse sintetic, ca într-un compendiu, în amploarea necesară pentru înțelegerea aplicării lor la procedeele tehnologice, în general, și la cele descrise în carte ca exemple, în particular, iar cunoștințele de chimie tehnică și de fizică tehnică sînt prezentate metodic, ca într-un manual didactic. La unele procedee tehnologice se insistă intenționat asupra interdependenței dintre reacția chimică, realizarea ei tehnică și activitățile pe care muncitorul calificat sau laborantul trebuie să le desfășoare în procesul de producție.

Ca manual didactic auxiliar, obligatoriu, cartea este destinată formării muncitorilor calificați pentru producția chimică și laboranților, precum și participanților la cursurile din întreprinderi. Ca manual de referință, cartea este utilă profesorilor din școlile profesionale, profesorilor de chimie, precum și chimiștilor, inginerilor și subinginerilor din întreprinderi și institute care răspund de perfecționarea pregătirii profesionale a muncitorilor chimiști calificați și a laboranților calificați.

Autorii cărții recomandă consultarea ei împreună cu „Compendiul de chimie generală, anorganică și organică" al aceleiași edituri, recenzat în numărul 4— 1982 al „Revistei de chimie", p. 406.

Conținutul cărții este împărțit în 7 capitole. În primul capitol, sînt prezentate principalele clase de substanțe anorganice și proprietățile metalelor importante pentru tehnică și economie. Capitolul al II-lea cuprinde cunoștințele fundamentale fizico-chimice privind reacțiile chimice și tipurile importante de reacții chimice anorganice, iar ca aplicații ale acestora, după definirea principalilor parametri ai proceselor tehnologice, sînt expuse procedeele de fabricare a acidului sulfuric.

Azotul și hidrogenul, ca gaze importante din punct de vedere tehnic, sînt expuse în capitolul al III-lea, inclusiv fracționarea aerului lichid, fabricarea amoniacului și utilizările lui.

Cunoștințele fundamentale de electrochimie, inclusiv cele de coroziune electrochimică, sînt prezentate în capitolul al IV-lea, iar ca aplicații sînt prezentate succint procedeele de electroliză a clorurilor alcaline și obținerea prin electroliză a aluminiului, inclusiv aspectele lor tehnico-economice.

Structura și proprietățile hidrocarburilor sînt expuse sintetic în capitolul al V-lea, cu exemplificări prin modele spațiale de structură și cu exemple de nomenclatură, iar relațiile dintre structură și proprietățile fizice, respectiv dintre structură și comportarea în reacțiile chimice a hidrocarburilor sînt ilustrate, de asemenea, printr-un mare număr de exemple și prin procedee tehnice: clorurarea metanului și a benzenului, fabricarea clorurii de vinil, obținerea etilenei prin piroliza benzinelor.

Al VI-lea capitol al cărții — cel mai mare (40 pag.) — prezintă grupele funcționale drept cauză a proprietăților derivaților hidrocarburilor. Sînt expuse succesiv structura și relațiile dintre structură și proprietățile fizice, respectiv chimice, ale combinațiilor ce derivă din hidrocarburi și care au următoarele grupe funcționale: atomi de halogen, grupe hidroxilice (alcooli și hidroxibenzeni), grupe carbonilice aldehidice și cetonice, grupe carboxilice, iar dintre numeroasele exemple și procedee descrise în text se citează doar cîteva: fabricarea PVC, obținerea și reticularea fenoplastelor, sinteza metanolului, fabricarea fenolului, fabricarea formaldehidei, sinteza acizilor grași prin oxidarea parafinelor, obținerea esterilor și a poliesterilor.

Capitolul al VII-lea este consacrat principalelor substanțe macromoleculare — materiale plastice, elastomeri și fibre chimice —, fiind prezentate sintetic structura și proprietățile lor, mecanismul reacțiilor de sinteză, principalele procedee de polimerizare, iar ca exemple obținerea polietilenei de înaltă presiune și a poliesterilor nesaturați.

Numeroase tabele, figuri, scheme tehnologice și norme de protecție, igienă și securitate a muncii și de prevenire și stingere a incendiilor sînt incluse în text. Sînt respectate regulile IUPAC de nomenclatură și normele SI pentru mărimi și unități.

Stilul cărții este deosebit de concis și clar. Conținutul este bogat în date esențiale pentru înțelegerea și realizarea industrială a procedeelor tehnologice expuse. Execuția poligrafică a cărții este deosebită. Un amplu idex de subiecte (5 pag.) înlesnește consultarea selectivă, operativă, a cărții.

M. GHERMAN

MIHAI STRĂJESCU
ROZALIA BLĂJAN
SEVER JELERIU
MARIA VOLOȘNIC
FLORIN MĂRGINEANU
MIHAI VICOL

Fixarea reductivă, abiotică a azotului molecular. I

În ultimii 15—20 de ani, problema fixării azotului molecular sub formă de compuși cu hidrogenul, în condiții blînde de presiune și temperatură, a devenit extrem de cercetată. Aceasta s-a datorat izolării nitrogenazei active [1], în anul 1960, din bacteriile fixatoare de azot și faptului că producțiile agricole ridicate sînt dependente de îngrășămintele cu azot. Întreaga cantitate de azot care se obține industrial are la bază reducerea catalitică a azotului elementar la amoniac, cu ajutorul hidrogenului, prin procedeul Haber-Bosch. Deși procesul consumă o cantitate considerabilă de hidrocarburi (îndeosebi gaz metan) ca sursă de hidrogen și de energie (sinteza NH_3 din N_2 și H_2 decurge la presiuni de sute pînă la 1000 atm și la temperaturi de aproximativ 500°C, consumul de energie fiind de aproximativ 1800 kW/t NH_3) și este poluant, amoniacul este un produs chimic relativ ieftin (460—1100 lei/t amoniac anhidru) și, ca atare, este dificil să se realizeze un a ltprocedeu, mai bun decît procesul Haber.

Pierderile de azot din sol, datorită consumării acestuia de către plante, spălării de către apele meteorologice și eliberării sub formă de azot elementar de către bacteriile denitrifiante, nu sînt compensate decît în parte prin acțiunea microorganismelor producătoare de amoniac din azot atmosferic. Pierderile trebuie compensate prin administrarea îngrășămintelor cu azot. Se apreciază [2] că, din cantitatea totală de azot fixat în diverse moduri [3], de aproximativ 2.10^8 t, 65% provin din fixarea biologică de către microorganisme, iar restul, din două procese chimice: 25%, din procesul Haber industrial și 10%, din oxidarea azotului din aer de către radiația ultravioletă, fulgere, foc sau din combustia în motoarele cu ardere internă. Importanța azotului legat prin procese industriale constă nu numai din ordinul de mărime al producției de îngrășăminte cu azot, ci și în faptul că este utilizat acolo unde agricultura o cere. Utilizarea acestuia este esențială pentru asigurarea hranei necesare populației actuale (4.10^9) și, mai ales, celei de la sfîrșitul secolului, care se preconizează a fi de 7.10^9 și va necesita o cantitate de hrană de patru ori mai mare.

În ultimii 15 ani s-au dezvoltat cercetări și au apărut multe lucrări și monografii [2—19] privind fixarea reductivă a moleculelor mici, în general, și a azotului molecular, în particular, în condiții blînde de temperatură și presiune, de obicei prin coordinare la ioni de metale tranziționale. Marele interes pentru acest mod de fixare a azotului este legat, în primul rînd, de faptul că, probabil, este propriu fixării biologice. Seria de crize energetice și, în special, „de petrol" din ultimii ani a amplificat preocupările de a se găsi o altă sursă de îngrășăminte cu azot. În acest sens s-au dezvoltat două direcții de cercetare:

a) una constă din modelarea fixării biologice a azotului pe sisteme catalitice complexe de ioni de metale tranziționale, în prezența unor reducători puternici, ca rezultat al studiului proceselor naturale, cu scopul de a găsi un procedeu chimic mai ieftin;

b) a doua este calea biologică, de modificare genetică [2, 20—23], care, fie că face posibilă trecerea genelor de la bacteriile care fixează azotul în alte bacterii sau chiar direct în plante, fie că înlătură funcția de represie a tulpinilor mutante hiperproducătoare de nitrogenază ale microorganismelor fixatoare de azot, fie că stimulează activitatea nitrogenezică prin implementarea artificială în sol a unor microorganisme fixatoare de azot, pe suporturi adecvate.

Dr. ing. MIHAI STRĂJESCU, chim. ROZALIA BLĂJAN, ing. SEVER JELERIU, chim. MARIA VOLOȘNIC, dr. chim. FLORIN MĂRGINEANU, Institutul de chimie — Cluj-Napoca.
Dr. ing. MIHAI VICOL, Combinatul de îngrășăminte chimice, Piatra-Neamț.

Prima combinație complexă, și anume, $[Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$, cu azot molecular ca ligand a fost sintetizată abia în anul 1965, de către Allen și Senoff [14], prin reacția dintre N_2H_4 și $RuCl_3$. După cîteva luni au fost preparați complecși analogi prin reacția directă a azotului molecular cu sărurile unor metale tranziționale, folosind liganzi adecvați, în prezența unor reducători puternici, în medii aprotice [19] sau protice [24], la temperatura camerei sau la temperaturi joase (—80°C) [25]. Acesta a reprezentat începutul dezvoltării unei noi ramuri a chimiei coordinative. S-a demonstrat că N_2 poate acționa ca un ligand capabil să concureze cu liganzii tari, ca NH_3 și H_2O. De atunci, a fost sintetizat un număr mare de compuși coordinativi care conțin N_2 ca ligand [16, 17, 25—28]. În anul 1969, au fost descoperiți și, în unele cazuri, izolați și studiați complecși ai elementelor tranziționale cu N_2 [29, 30] capabili să dea reacții ulterioare.

Volpin și Shur [19], în anul 1964, au descoperit reacția de reducere a azotului la temperatura camerei, în medii aprotice de hidrocarburi și eter, în prezența unor combinații ale unor metale tranziționale ($CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6, $FeCl_3$, $TiCl_4$) și a unor reducători puternici ($LiAlH_4$, EtMgBr, i-Bu_3Al). Prin hidroliza produșilor de reacție în prezența azotului, s-a degajat amoniac. Aria compușilor elementelor tranziționale și reducătorilor este astăzi foarte largă.

În anul 1970 Shilov și colaboratorii [32], au constatat că $Mg(OH)_2$ care conține $V(OH)_2$ reduce azotul molecular, la temperatura camerei, la hidrazină, în medii protice apă-alcool. S-a găsit că și alte metale tranziționale, în stări de oxidare joase, ca, Mo^{3+}, Cr^{2+} și Ti^{3+}, au proprietatea de a activa și de a reduce N_2 la N_2H_4 sau NH_3. Această proprietate o prezintă numai acele metale care au potențialele de reducere suficient de mari ca să poată furniza și hidrogenul necesar formării N_2H_4 și NH_3 din azot și apă. Variante ale mecanismelor reacției de reducere a N_2 au fost elaborate de către Denisov [33, 34], Schrauzer [35] și Shilov [2, 13].

Prin urmare, tendințele actuale în chimia azotului au două aspecte: prepararea unor catalizatori superiori pentru procesele de sinteză a amoniacului de tip Haber și găsirea unei noi reacții de reducere a azotului molecular, în condiții blînde de presiune și temperatură, ca bază a unui nou procedeu industrial de fabricare a hidrazinei și amoniacului.

I. Considerații privind azotul molecular

În tabelul 2 [28] sînt date unele proprietăți fizico-chimice ale azotului molecular.

Se observă că molecula de azot este caracterizată de valori foarte mari ale energiei de disociere și ale potențialului de

Tabelul 1

ESTIMĂRI ALE FIXĂRII AZOTULUI: TRECUT, PREZENT ȘI VIITOR (mil. t/an) [3]

	1900	1977	2000	
			tehnologie curentă	tehnologie nouă
Calea biologică	155	175	195	265
Calea abiologică (industrială)	—	60	180—220	40
Alte modalități	15	30	30—40	30—40
Total	170	265	425	340

Tabelul 2

PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE MOLECULEI DE AZOT

Distanța interatomică, r, Å	1,0975Å
Momentul de cvadrupol	$-1{,}4.10^{-26}$
Anizotropia de polarizare ($\alpha_{II} - \alpha_I$), cm^3	$0{,}696.10^{-24}$
Potențialul de ionizare, kcal. mol^{-1}	367
Energia de excitare a electronilor, $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$	142
kcal. mol^{-1} $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Pi_g$	196
Energia de disociere ($^1\Sigma_g^+$), kcal. mol^{-1}	225
Frecvența de vibrație (gaz), cm^{-1}	2331
Nearmonicitatea specifică	0,006
Rotația specifică	1,9983
Solubilitatea, cm^3/cm^3: — în apă (20°C)	$1{,}7.10^{-2}$
— în benzen (20°C)	$1{,}11.10^{-1}$

ionizare, are un moment de cvadrupol important și, prin urmare, se polarizează.

Inerția moleculei de azot este legată de stabilitatea primei legături care se rupe (~ 138 kcal. mol^{-1}), ceea ce depășește cu mult valoarea corespunzătoare a energiei de legătură pentru alte legături triple (de exemplu, 53 kcal. mol^{-1} pentru acetilenă). Abaterea dependenței energiei de disociere a legăturii N≡N de la linia dreaptă, cu creșterea ordinului de legătură (fig. 1), a fost explicată de către P a u l i n g [36] prin micșorarea energiei datorită efectului repulsiv al perechii de electroni neparticipanți, în molecula N_2, comparativ cu legăturile N=N și N—N. Compararea bilanțurilor energetice la desfacerea fiecărei legături din molecula N_2 [7] arată că pasul critic la fixarea azotului molecular este ruperea primei legături (5, 41 eV), în timp ce ruperea celei de-a doua și de-a treia legături necesită numai 2,69 și, respectiv, 1,65 eV.

În figurile 2 și 3 este prezentat sistemul orbitalilor moleculari (O.M.) ai moleculei N_2. Din cei 2×4 orbitali hibrizi sp^3 ai ambilor atomi de azot se formează 8 orbitali moleculari. Molecula N_2 are 14 electroni. Ordinea dispunerii orbitalilor moleculari ocupați în molecula N_2 în starea fundamentală, în funcție de energie (fig. 2), corespunde funcției de unde $^1\Sigma_g^+$ și este următoarea: $1\sigma_g^2$, $1\sigma^2$, $2\sigma_g^2$, $2\sigma_u^2$, $1\sigma_u^4$, $3\sigma_g^2$. Nivelul superior complet ocupat este un nivel $3\sigma_g$ de legătură, astfel încît, prin ionizarea N_2, se formează N_2^+ ($^2\Sigma_g^+$), în care lipsește electronul $3\sigma_g$[37, 38]. Spre deosebire de N_2, în molecula CO, nivelul superior complet ocupat 3σ are un caracter de antilegătură [39]; aceasta este, în parte, cauza deosebirilor existente între N_2 și CO, ca liganzi, la formarea complecșilor.

Mărimea potențialelor de ionizare, lungimea legăturii N≡N relativ mică, de $1{,}975.10^{-10}$ m [28, 29, 40—42], și frecvența de vibrație mică a acestei molecule în spectrul Raman (tabelul 3) [31, 37, 38] evidențiază ordinea dispunerii orbitalilor moleculari dată în figura 2 și tăria acestei legături. Îndepărtarea electronilor prin afînarea puternică a nivelului $2\sigma_u$, duce la micșorarea distanței interatomice și la creșterea frecvenței de vibrație, în timp ce îndepărtarea electronilor $3\sigma_g$ și $1\pi_u$ slăbește mult legătura N≡N. Dispunerea relativă a acestor trei niveluri, apropiate din punct de vedere energetic, în anumite condiții, se poate modifica.

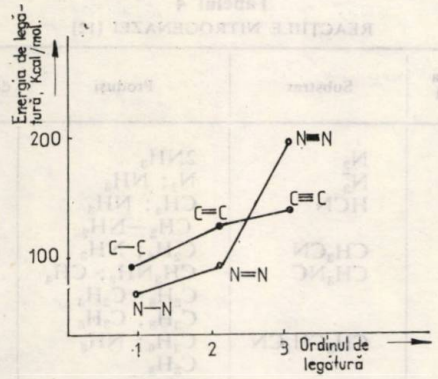


Fig. 1. Dependența energiei legăturii azot — azot și carbon — carbon de ordinul de legătură.

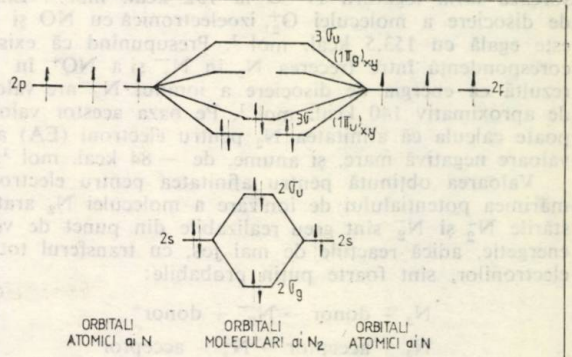


Fig. 2. Schema orbitalilor moleculari ai N_2.

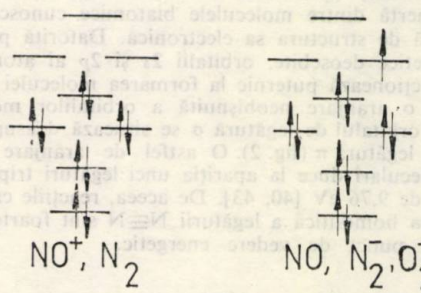


Fig. 3. Schema orbitalilor moleculari ai NO^+, N_2 și NO, N_2^-, O_2^+.

Potențialul de ionizare al moleculei N_2 este egal cu 367 kcal. mol^{-1} (15,6 eV) la fel de mare ca și al argonului și, ca urmare, și energia de disociere a ionului N_2^+ rămîne suficient de mare (201 kcal. mol^{-1}). De aceea, energia de activare a reacției de oxidare a azotului este deosebit de mare. Valoarea afinității pentru electroni a N_2(~ 3,6 eV), care caracterizează dispunerea nivelurilor joase, nepopulate [28] arată că condițiile pentru reducerea moleculei N_2 sînt foarte complicate din punct de vedere energetic. Studiile de dispersie a electronilor lenți au arătat [40, 41] că electronii cu o energie de 53 kcal. mol^{-1} se ciocnesc neelastic cu N_2. Rezonanțele de energie joasă observate sînt corelate cu excitările virtualilor ioni negativi N_2^- ($2\pi_g$), cu viață scurtă, a căror energie potențială minimă, de 34 kcal. mol^{-1}, este mai înaltă decît a celei mai joase stări de vibrație a $N_2(1\sigma_g^2)$ [41]. Din aceste date se poate trage concluzia că molecula N_2 în stare excitată posedă o afinitate evidentă pentru electroni. În cazul moleculei CO, izoelectronică cu N_2, rezonanța se observă la energii ale electronilor de aproximativ 39 kcal. mol^{-1}. Energia de disociere a moleculelor „calde" de azot, în stări cu viață lungă, este mult mai mică (tabelul 3).

Informații despre slăbirea legăturii triple N≡N prin reducere la N_2^- rezultă din compararea energiilor de disociere ale moleculelor izoelectronice NO^+ și N_2 și ale NO, N_2^- și O_2^- (fig. 3). Energia de disociere a NO^+ este de 252 kcal·mol^{-1}. Introducerea electronilor în orbitalul afînat $1\pi_g$ mic-

Tabelul 3

CONSTANTELE FIZICE ALE N_2 și N_2^+ [37, 38]

	N_2			N_2^+		
	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_u^+$	$^1\pi_g$	$^2\Sigma_g$	$^3\pi_u$	$^2\Sigma_u^+$
Distanța interatomică, r, Å	1,09			1,12	1,17	1,07
Frecvența de vibrație, ν_e, cm^{-1}	2358			2207	1902	2419
Energia de disociație D_e, kcal·mol^{-1}	225	83	138	201		
Potențialul de ionizare al moleculei N_2 ($^1\Sigma_g^+$), kcal·mol^{-1}	367 ($3\sigma_g$), 390 ($1\pi_u$), 430($2\sigma_u$)					

şorează tăria legăturii N—O la 152 kcal. mol^{-1}. Energia de disociere a moleculei O_2^+, izoelectronică cu NO şi N_2^-, este egală cu 153,5 kcal. mol^{-1}. Presupunînd că există o corespondenţă între trecerea N_2 în N_2^- şi a NO^+ în NO, rezultă că energia de disociere a ionului N_2^- are valoarea de aproximativ 140 kcal. mol^{-1}. Pe baza acestor valori se poate calcula că afinitatea N_2 pentru electroni (EA) are o valoare negativă mare, şi anume, de — 84 kcal. mol^{-1}.

Valoarea obţinută pentru afinitatea pentru electroni şi mărimea potenţialului de ionizare a moleculei N_2 arată că stările N_2^+ şi N_2^- sînt greu realizabile din punct de vedere energetic, adică reacţiile de mai jos, cu transferul total al electronilor, sînt foarte puţin probabile:

$$N_2 + \text{donor} \rightarrow N_2^- + \text{donor}^+$$

$$N_2 + \text{acceptor} \rightarrow N_2^+ + \text{acceptor}^-$$

În concluzie, stabilitatea neobişnuită a moleculei N_2, cea mai inertă dintre moleculele biatomice cunoscute, este determinată de structura sa electronică. Datorită proprietăţilor energetice deosebite, orbitalii 2*s* şi 2*p* ai atomului de azot interacţionează puternic la formarea moleculei de azot, ducînd la o aranjare neobişnuită a orbitalilor moleculari, şi anume, orbitalul de legătură σ se situează deasupra orbitalului de legătură π (fig. 2). O astfel de aranjare a orbitalilor moleculari duce la apariţia unei legături triple foarte puternice. de 9,76 eV [40, 43]. De aceea, reacţiile care necesită ruperea homolitică a legăturii N≡N sînt foarte pretenţioase din punct de vedere energetic.

II. Fixarea biologică a azotului

1. *Structura nitrogenazei*

Prin interacţiunea a două dintre cele mai importante procese biologice, încă insuficient explorate şi exploatate fotosinteza şi fixarea biologică a azotului atmosferic [20—23, 44—49] are loc sinteza primară a materiei organice cu un consum de energie solară care este inepuizabilă [44—47], prin reducerea azotului atmosferic, fără riscul poluării mediului.

Chiar şi în natură există o categorie restrînsă de microorganisme diazotrofe dotate cu capacitatea de a realiza ambele procese, şi anume, cîteva grupe de protiste procariote cu importanţă agricolă redusă, (eubacterii, actinomicete, alge albastre-verzi), fototrofe şi autotrofe, aerobe sau anaerobe [44—46]. Sursa biologică de azot pentru sol este reprezentată de microorganismele diazotrofe libere sau în simbioză cu alte organisme, cum ar fi simbiozele formatoare de nodozităţi dintre leguminoase şi bacterii de genul R h i z o b i u m [20]. Nivelul cantitativ la care se estimează fixarea biologică a azotului atmosferic este dublu faţă de întreaga producţie de îngrăşăminte azotate, deşi aceasta constituie una dintre cele mai mari industrii chimice din lume. Transformarea acestui proces într-un factor de producţie presupune cunoaşterea aprofundată a mecanismelor moleculare şi biochimice, a determinismului genetic şi a condiţiilor de reacţie.

Procesul de fixare biologică a azotului este determinat de existenţa unui sistem enzimatic complex, denumit nitrogenază, care catalizează producerea de amoniac prin ruperea triplei legături dintre atomii moleculei de azot şi cuplarea lor cu atomi de hidrogen [6, 12, 13, 22, 23]. Extracte celulare din diverse microorganisme fixatoare de azot, prin separare pe coloane „Sephadex", au dovedit că sistemul nitrogenazic este alcătuit din două proteine diferite, una mai mare, de culoare brună, Mo—Fe proteina sau molibdoferredoxina, cu o masă moleculară relativă de 180 000—300 000, în funcţie de provenienţă şi care conţine 1—3 atomi de Mo, 17—36 atomi de Fe şi 14—28 atomi de S labil, dintre care aproximativ jumătate sub formă de clusteri Fe_4S_4, şi una mai mică, de culoare galbenă, Fe proteina sau azoferredoxina, cu o masă moleculară relativă de 40 000—60 000 şi care conţine 2—4 atomi de Fe şi 1—4 atomi de S, sub formă de clusteri de tip ferredoxinic. Prin combinarea acestora, în prezenţa unor cofactori şi a unui reducător, azotul molecular este redus la amoniac. Ambele proteine au fost separate în formă cristalină şi bine caracterizate din punct de vedere chimic [1—13, 20—23, 44—49]. De exemplu, MoFe-proteina din *Azotobacter vinelandii* conţine Mo, Fe şi S^{2-} în raportul atomic de 2:32:25, cea din *Clostridium pasteurianum*, de 2:11—12:10—15, iar cea din *Klebsiella pneumoniae* conţine Mo şi Fe, în raportul de 2:33±3. Această proteină este tetrameră, constînd din două perechi de două tipuri de subunităţi cu masa moleculară egală cu 50 000 şi, respectiv, 66 000. Se pare că diferenţele de compoziţie sînt o consecinţă a labilităţii componenţilor cu fier neheminici ai proteinei şi a descompunerii parţiale în timpul izolării. Fe proteinele din nitrogenaze diverse sînt ferredoxine tipice şi conţin un cluster Fe_4S_4 per moleculă.

Activitatea optimă de reducere a azotului de către amestecuri de MoFe— şi Fe-proteină se manifestă la rapoarte aproximativ echimoleculare. Încercările *in vitro* au fost realizate în soluţie-tampon, de *p*H = 6—8, utilizînd ca reducător $Na_2S_2O_4$ sau KBH_4. Toate reacţiile substratelor nitrogenazei sînt dependente de ATP şi solicită prezenţa unui cation divalent, de obicei Mg^{2+}. Pentru fiecare pereche de electroni transferaţi către substrat sînt hidrolizate 2—5 molecule de ATP la ADP şi fosfat anorganic. Pentru a preveni apariţia ADP cu acţiune inhibitorie, multe dintre experimentele *in vitro* au fost realizate în prezenţa unui sistem care generează fosfatidokinaza ATP. Relativ recent, s-a stabilit că MoFe— şi Fe-proteina se asociază şi se disociază în timpul fiecărui turnover [50].

Molibdenul din nitrogenază poate fi înlocuit doar cu vanadiu [51], fără ca să i se modifice activitatea. Înlocuirea molibdenului cu alte elemente duce la pierderea totală a activităţii nitrogenazei. Unele elemente, ca, de exemplu, Cd, Cu, Zn, Ni, inhibă fixarea biologică a azotului molecular.

Sistemul nitrogenazic prezintă o omologie chimică deosebită, deoarece pot fi reconstruite nitrogenaze „hibride" funcţionale, prin recombinarea componentelor separate de la diferite specii [52—54]. B u m h i s [21] consideră că acest fapt poate fi un indiciu pentru ingineria genetică, conform căruia transferarea componentelor nitrogenazice de la un organism la altul probabil că nu va întîmpina rezistenţă.

2. *Specificitatea nitrogenazei*

Nitrogenaza manifestă o remarcabilă nespecificitate de substrat (tabelul 4). Enzima nu reduce numai azotul, ci şi numeroşi compuşi nesaturaţi organici şi anorganici, ca: ciclopropena şi derivaţii săi, monoxidul de azot, acidul cianhidric, monoxidul de carbon, acetilena, izocianurile organice şi altele. Toate reacţiile catalizate de nitrogenază sînt reduceri însoţite, invariabil, de protonări, sursa de electroni nefiind nitrogenaza, care are doar rolul de a activa aceste reacţii.

Reacţiile nitrogenazei sînt stereospecifice. Astfel, la reducerea acetilenei în mediu apos deuterat rezultă 1-2-dideuteroetilenă, fapt ce presupune legarea acetilenei la două poziţii de coordinare. Reducerea tuturor substratelor este inhibată de către CO, iar degajarea H_2 dependentă de ATP este anulată. Oxigenul inactivează ireversibil nitrogenaza, care operează în condiţii anaerobe.

3. *Reducerea dinitrogenului de către nitrogenază*

Reducerea dinitrogenului de către nitrogenază este neobişnuită, deoarece este însoţită de o degajare simultană de hidrogen, chiar în condiţii normale. Electronii de la reducătorul extern sînt distribuiţi doar în proporţie de 75% pentru

Tabelul 4

REACŢIILE NITROGENAZEI [12]

Legătura afectată	Substrat	Produşi	Nr. de electroni necesari
N = N	N_2	$2NH_3$	6
	N_3^-	N_2; NH_3	2
C = N	HCN	CH_4; NH_3	6
		CH_3-NH_2	4
	CH_3CN	C_2H_6; NH_3	6
	CH_3NC	CH_3NH_2; CH_4	6
		C_2H_6; C_2H_4	8, 10
		C_3H_8; C_3H_6	12,14
	CH_3CH_2CN	C_3H_6; NH_3	6
		C_3H_8	8
C ≡ C	C_2H_2	C_2H_4	2
	$2H^+$	H_2	2

reducerea N_2, iar restul sînt utilizaţi pentru producerea hidrogenului [55–58]. Reacţia stoichiometrică de fixare biologică a azotului corespunde ecuaţiei:

$$N_2 + 8_e + 8H^+ \xrightarrow[\text{reducător, nitrogenază}]{\text{nATP} \cup \text{nADP, } Mg^{2+}} 2NH_3 + H_2$$

şi nu celei la care se aşteptau autorii:

$$N_2 + 6e + 6H^+ \rightarrow 2NH_3$$

Degajarea concomitentă a dihidrogenului în timpul fixării biologice a azotului este importantă pentru mecanismul de reacţie, deoarece dihidrogenul este un inhibitor competitiv al reducerii N_2.

4. *Mecanismul fixării biologice a azotului*

a. Mecanismul de acţiune a nitrogenazei „in vivo"

Modul de acţiune a sistemului enzimatic al nitrogenazei presupune cooperarea unei complexităţi de factori relativ puţin diferiţi, în funcţie de natura microorganismului fixator de azot [21].

Schema mecanismului de acţiune a nitrogenazei este prezentată în figura 4, iar cea a mecanismului fixării biologice a azotului, în figura 5. Detalii privind mecanismele de funcţionare a nitrogenazei au fost publicate de către Schrauzer, Silov şi alţii [2, 20, 21, 59].

Reducerea FeMo-proteinei este dependentă de ATP [60, 61, 62]. Magneziul participă la acest proces, probabil, prin asigurarea îndepărtării ADP sau a fosfatului de pe centrul activ al molibdenului. Diazena sau diimida se pare că este un intermediar în fixarea azotului [63] (fig. 5), foarte reactiv şi instabil [2]. Dinitrogenul interacţionează cu catalizatorul de molibden redus, printr-un capăt. Complexul intermediar rezultat, de tip nitrură, prin hidroliză produce *cis*-diazenă. Aceasta nu este un substrat şi se acumulează în vecinătatea centrului activ, probabil în „buzunar" şi se disproporţionează în hidrazină şi dinitrogen sau se descompune în dihidrogen şi dinitrogen, fără să părăsească „buzunarul". Odată formată, hidrazina este redusă la amoniac, la centrul activ cu molibden. Efectul protector al restului proteinei asupra centrului activ cu molibden al nitrogenazei este un „efect de protecţie al diazenei", care asigură disproporţionarea acesteia.

Deşi, pînă în anul 1974, dovezile enzimologice nu pledau pentru un mecanism care să includă diazena şi hidrazina ca intermediari [6], s-a dovedit [64] că hidrazina poate fi un substrat pentru nitrogenază şi că reducerea N_2 decurge în trepte, via specii de tipul „N_2H_x legate", detectabile ca hidrazină.

b. Simularea reacţiilor nitrogenazei în condiţii neenzimatice

Limitele metodelor experimentale ale biochimiei clasice au devenit evidente prin anul 1968. În acea perioadă au fost

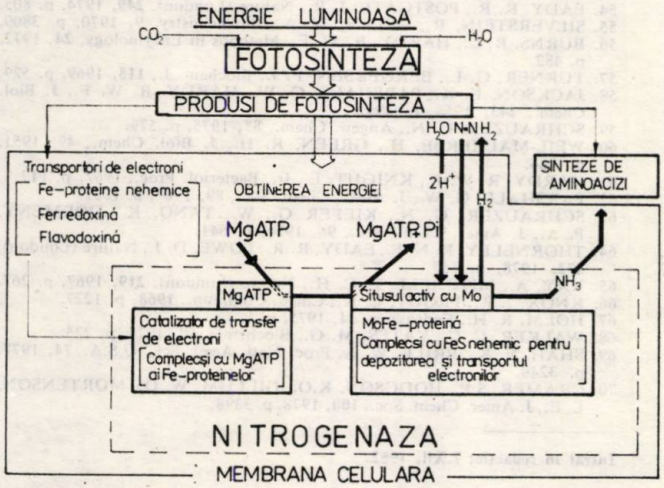


Fig. 4. Schema mecanismului de acţiune a nitrogenazei.

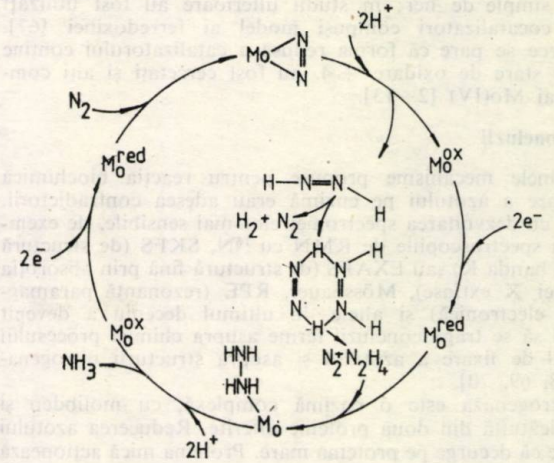


Fig. 5. Schema mecanismului fixării biologice a azotului.

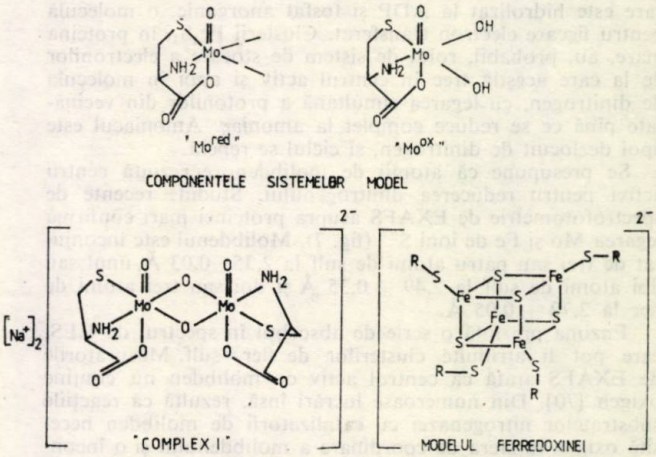


Fig. 6. Modele chimice ale componentelor nitrogenazei.

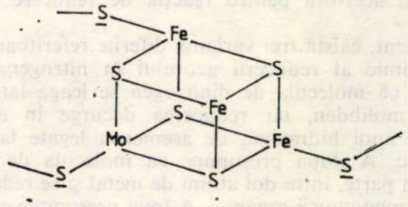


Fig. 7. Clusterul $MoFe_3S_4$ intercalat prin grupe sulfură (S) în proteină.

făcute studii extensive cu enzima şi diferite substrate, dar datorită lipsei de informaţii asupra chimiei fierului şi molibdenului, nu au putut fi formulate mecanisme chimice plauzibile ale reacţiilor enzimei. Din acest motiv, au fost întreprinse studii sistematice pe modele. Scopul principal al acestora a fost de a se simula reacţiile substratelor enzimei cu catalizatori mai simpli. Primele modele au constat din amestecuri ale unui tiol, unui metal şi unui agent reducător şi s-a folosit acetilenă ca substrat [10, 59]. Dintre toate elementele sistemului periodic, molibdenul s-a dovedit cel mai adecvat catalizator de hidrogenare. Deoarece nitrogenaza conţine şi fier, au fost efectuate aceleaşi reacţii şi cu complecşi ai fierului. Primele modele, alcătuite pe principiul maximei simplităţi, şi care conţineau un minimum de componenţi esenţiali, au fost apoi perfecţionate, dar au dovedit analogie cu sistemul primar.

În locul amestecurilor 1:1 tiomolibdat a fost utilizat complexul binuclear al Mo(V) cu Ll+)-cisteina [65–66 („Complexul I" din fig. 6), un precursor al catalizatorului activ actual. Cofactorul fier a fost adăugat sub formă de

săruri simple de fier; în studii ulterioare au fost utilizați drept cocatalizatori compuși model ai ferredoxinei [67]. Deoarece se pare că forma redusă a catalizatorului conține Mo în stare de oxidare + 4, au fost cercetați și alți complecși ai Mo(IV) [2—13].

III. Concluzii

Primele mecanisme propuse pentru reacția biochimică de fixare a azotului pe enzimă erau adesea contradictorii. Odată cu dezvoltarea spectrometrelor mai sensibile, de exemplu, în spectroscopiile de RMN cu ^{15}N, SKFS (de structură fină în banda K) sau EXAFS (de structură fină prin absorbția radiației X extinse), Mössbauer, RPE (rezonanță paramagnetică electronică) și altele, în ultimul deceniu a devenit posibil să se tragă concluzii ferme asupra chimiei procesului natural de fixare a azotului și asupra structurii nitrogenazei [68, 69, 70].

Nitrogenaza este o enzimă complexă, cu molibden și fier, alcătuită din două proteine diferite. Reducerea azotului se pare că decurge pe proteina mare. Proteina mică acționează ca un transportor specific de electroni sau ca pompă de electroni între agentul reducător și proteina mare. Actul este posibil doar în prezența sării monomagneziene a ATP, care este hidrolizat la ADP și fosfat anorganic, o moleculă pentru fiecare electron transferat. Clusterii Fe_4S_4, în proteina mare, au, probabil, rolul de sistem de stocare a electronilor de la care aceștia trec în centrul activ și apoi în molecula de dinitrogen, cu legarea simultană a protonilor din vecinătate pînă ce se reduce complet la amoniac. Amoniacul este apoi dezlocuit de dinitrogen, și ciclul se repetă.

Se presupune că atomii de molibden reprezintă centrii activi pentru reducerea dinitrogenului. Studiile recente de spectrofotometrie de EXAFS asupra proteinei mari confirmă legarea Mo și Fe de ioni S^{2-} (fig. 7). Molibdenul este înconjurat de trei sau patru atomi de sulf la $2{,}35 \pm 0{,}03$ Å, unul sau doi atomi de sulf la $2{,}49 \pm 0{,}35$ Å și doi sau trei atomi de fier la $2{,}72 \pm 0{,}05$ Å.

Enzima prezintă o serie de absorbții în spectrul de RES, care pot fi atribuite clusterilor de fier—sulf. Măsurătorile de EXAFS arată că centrul activ cu molibden nu conține oxigen [70]. Din numeroase lucrări însă, rezultă că reacțiile substratelor nitrogenazei cu catalizatorii de molibden necesită oxigen în sfera de coordinare a molibdenului și o înconjurare puternic hidrofilică. Complecșii tip cluster ai molibdenului cu liganzii sulfură au, însă, un caracter hidrofobic, ceea ce reprezintă o deficiență principală privind activitatea catalitică a acestora pentru reacția de reducere a azotului molecular.

În prezent, există trei variante diferite referitoare la mecanismul chimic al reducerii azotului în nitrogenază. Prima presupune că molecula de dinitrogen se leagă lateral de un atom de molibden, iar reducerea decurge în etape, prin diazenă și apoi hidrazină, de asemenea legate lateral, pînă la amoniac. A doua presupune că molecula de dinitrogen se leagă, în parte, între doi atomi de metal și se reduce asemănător cu azocompușii organici. A treia presupune că molecula de dinitrogen se leagă cu un capăt de un atom de molibden și că protonarea și reducerea decurge pînă la amoniac, de la capătul liber al moleculei, începînd cu atomul de azot exterior și continuînd cu cel adiacent la metal.

Bibliografie

1. CARNAHAN, J. E., MORTENSON, L. E., MOWER, H. J., CASTLE, J. E., Biochim. Biophys. Acta, **38**, 1960, p. 188.
2. CHATT, J., GENERAL, L. M. da CÂMARA PINA, RICHARDS, R. L., (Ed.), „New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation", Academic Press, London, 1980.
3. STRAJESCU, M., TEODOR, F., „Elemente de chimie bioanorganică", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1979.
4. HUGHES, M. N., „The Inorganic Chemistry of Biological Processes" John Wiley and Sons, London, 1974".
5. NEWTON, W. E., NYMAN, C. J. (Ed.), „Proceedings of 1-st International Symposium on Nitrogen Fixation", Washington State University Press, 1976.
6. NEWTON, W., POSTGATE, J. R., RODRIGUEZ-BARUECO, C. (Ed.), „Recent Developments in Nitrogen Fixation", Academic Press, London, 1977.
7. POSTGATE, J.R. (Ed.), „The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation", Plenum Press, London, 1971.
8. MISHUTIN, E. N., SHILNIKOVA, V. K., „Biological Fixation of Atmosferic Nitrogen", Macmillan, London, 1971.
9. HARDY, R. W. F., BURNS, R. C., PARSHALL, C. W., Advance in Chemistry Series (Bioorganic Chemistry), **100**, 1971, p. 219.
10. SCHRAUZER, G. N., Advances in Chemistry Series (Bioinorganic Chemistry). **100**, 1971, p. 1.
11. Van TAMELEN, E. E., „XXIV-th International Congres of Pure and Applied Chemistry", **II**, Plenary and main section lectures presented at Hamburg, Federal Republic of Germany, 2—8 september 1973, Butterworths, London, 1974. p. 167.
12. PELIKAN, P., HARING, M., CEPAN, N., ROMAN, B., NAGY, L. T., Chem. Listy, **75**, 1981, p. 563.
13. SHILOV, A. E., Uspehi khim., **43**, 1974, p. 863.
14. ALLEN, A. D., SENOFF, C. V., Chem. Commun., **1965**, p. 621.
15. HARDY, R. W. F. (Ed.), „Dinitrogen Fixation", **2**, Wiley-Interscience, New York, 1978.
16. SELLMAN, D., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **13**, 1974, 639.
17. BANERJEE, D. (Ed.), Coord. Chem.-Invited Lect. Int. Conf., 20-th, Pergamon, Oxford, 1979.
18. PÂRLOG, C., ALISTAR, A., SĂNDULESCU, D., NEGOIU, D., Rev. Chim., **25**, 1974, p. 961.
19. VOLPIN, M. E., SHUR, V. B., DAN, S.S.S.R., **156**, 1964, p. 1102
20. POPESCU, A., Probleme de genetică teoretică și aplicată, **XII**, nr. 1, 1980, p. 81.
21. HOLLANDER, A. (Ed.), „Report of Public Meeting on Genetic Engineering for Nitrogen Fixation", Oct., 5—6, 1977, National Academy of Sciences, Washington.
22. SPRENT JANET, I., „The Biology of Nitrogen-Fixing Organisms", McGraw-Hill, London, 1979.
23. SUBBA RAO, N. S., „Recent Advances in Biological Nitrogen Fixation", Edward Arnold Ltd., London, 1980.
24. HARRISON, D. E., TAUSE, H., J. Amer. Chem. Soc., 82, 1967, p. 5706.
25. SACCO, A., ROSSI, M., Chem. Commun., **1967**, p. 316.
26. ALLEN, A. D., HARRIS, R. O., LOESCHER, B. R., STEREUS, J. R., WHITELEY, R. N., Chem. Rev., **73**, 1973, p. 11.
27. SCHRAUZER, G. N., J. Less-Common Met., **36**, 1974, p. 475.
28. BORODKO, J. G., SHILOV, A. E., Uspehi khim., **38**, 1969, p. 761.
29. CHATT, J., DILWORTH, J. R., RICHARDS, R. L., Chem. Rev., **78**, 1978, p. 589.
30. CHATT, J., Proc. Roy, Soc., Ser. B, **172**, 1969, p. 327.
31. KUCHYNKO, K., Catal. Rev., 3, 1969, p. 111.
32. DENISOV, N. T., EFIMOV, O. N., SHUVALOVA, N. I., SHILOV, A. E., SHILOVA, A. K., Zh. Fiz. Khim., **44**, 1970, p. 2964.
33. DENISOV, N. T., SHUVALOVA, N. I., BUTENKOVA, T. V., Kinet. Katal., **15**, 1974, p. 1470.
34. DENISOV, N. T., Kinet. Katal., **17**, 1976, p. 1044.
35. SCHRAUZER, G. N., STRAMPACH, N., PALMER, M. R., ZONES, S. I. ,Nouv. J. de Chim., **5**, 1981, p. 5.
36. PAULING, L., Tetrahedron, **17**, 1962, p. 229.
37. GRAY, G., „Electron, himiceskaia sviaz", Mir, Moskva, 1967.
38. RANSIL, B. I., Rev. Mod. Phys., **32**, 1960, p. 239.
39. SAHNI, R., Trans. Faraday. Soc., **49**, 1953, p. 1247.
40. HOLLOWEL, C. D., HEBERT, A. I., STREET, Jr. K., J. Chem. Phys., **41**, 1964 p. 3540.
41. TURNER, D., BAKER, C., BAKER, A. D., BRUNDLE, C., „Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, New York, 1970.
42. SUITON, L. E., Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chem. Soc. Spec. Publ., London, No. 11, 1958.
43. VOLPIN, M. E., SHUR, V. B., Z. Vses. Chim. Obscest., **31**, 1967, p. 12.
44. MITSUI, A., DUERR, E. O., „Ann. Meeting of Amer. Soc. Microbiol., March 1—6, 1981, Dallas.
45. MITSUI, A., DUERR, E. O., Plant Physiology Supplement, **65**, nr. 5, 1980, p. 160.
46. MITSUI, A., „Proceedings of the 5th Int. Ocean Develop. Conf.", I, 1978, p. B. 129.
47. MOO-YOUNG, M., ROBINSON, C. W. (Ed.), „Advances in Biotechnology", Pergamon Press, Toronto, 1981, p. 303.
48. POPESCU, A., Probleme de agrofitotehnie teoretică și aplicată, **II**, nr. 1, 1980, p. 1.
49. HERA, C. R., POPESCU, A., PAPACOSTEA, P., Probleme de agrofitotehnie teoretică și aplicată, II, nr. 1, 1980, p. 21.
50. HAGEMAN, R. V., BURRIS, R. H., Biochemistry, **1978**, p. 4117.
51. BENNEMAN, J. R., McKENNA, C. E., LIE, R. F., TRAYLOR, T. G., KAMEN, M. D., Biochem. Biophys. Acta, **264**, 1979, p. 25.
52. STREICHER, L. S., GURNEY, G. E., VALENTINE, C. H., Nature (London), **239**, 1972, p. 239.
53. DALTON, H., MORTENSON, L. E., Bacteriol. Rev., **36**, 1972, p. 231.
54. EADY, R. R., POSTGATE, J. R., Nature (London), **249**, 1974, p. 805.
55. SILVERSTEIN, R., BULEN, W. A., Biochemistry, **9**, 1970, p. 3809.
56. BURNS, R. C., HARDY, R. W. F., Methods in Enzymology, **24**, 1972, p. 482.
57. TURNER, G. L., BERGERSEN, F. J., Biochem. J., **115**, 1969, p. 529.
58. JACKSON, E. K., PARSHALL, G. W., HARDY, R. W. F., J. Biol. Chem., **243**, 1968, p. 4952.
59. SCHRAUZER, G. N., Angew. Chem., **87**, 1975, p. 579.
60. WEIL-MALHERBE, H., GREEN, R. H., J. Biol. Chem., **49**, 1951, p. 286.
61. HARDY, R. W. F., KNIGHT, E., Jr., Bacteriol. Proc., **1967**, p. 112.
62. PARSHALL, G. W., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 1822.
63. SCHRAUZER, G. N., KIEFER G., W., TANO, K., DOEMENY, P. A., J. Amer. Chem. Soc., 96, 1974, p. 641.
64. THORNELEY, R. N. F., EADY, R. R., LOWE, D. J., Nature (London), **272**, 1978, p. 557
65. KAY, A., MITCHELL, P. C. H., Nature (London), **219**, 1967, p. 267.
66. KNOX, J. R., PROUT, C. K., Chem. Commun., **1968**, p. 1227.
67. HOLM, R. H., Endeavour, **34**, 1975, p. 1.
68. WALKER, C. C., YATES, M. G., Biochemie, **60**, 1978, p. 225.
69. SHAH, V. K., BRILL, W. J., Proc. Natl, Acad. Sci., U.S.A., **74**, 1977, p. 3249.
70. CRAMER, S.P., HODGSON, K.O., GILLUM, W. O., MORTENSON, L. E., J. Amer. Chem. Soc., **100**, 1978, p. 3398.

Intrat în redacție: 7.XII. 1982.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

O prognoză privind evoluția consumului mondial de produse sodice și clorosodice

O companie nord-americană de studiul pieței, „Predicast", a publicat recent concluziile unui studiu de prognoză, privind evoluția consumului mondial de produse sodice și clorosodice, în perioada 1980—1995, ajungînd la concluzia că, în această perioadă, indicele mediu anual de creștere a consumului mondial al acestor produse va atinge numai 3,6%, față de 4,4%, cît a fost realizat în perioada 1965—1980.

Pe grupe de produse, evoluția producției și consumului mondial a fost următoarea, în mii tone:

	1965	1980	1995	Indice mediu anual de creștere	
				1965—1980	1980—1995
Consum de clor	16 215	31 315	56 250	5,2	4,0
Producția de clor	16 268	31 316	56 250	5,2	4,0
Consum de hidroxid de sodiu	18 837	32 940	59 000	4,4	4,0
Producția de hidroxid de sodiu	18 841	33 076	59 000	4,4	3,9
Consum de carbonat de sodiu	18 531	28 969	44 000	3,5	2,8
Producția de carbonat de sodiu	18 570	28 991	44 000	3,5	2,8

Din acest tabel, rezultă, în mod evident, că, atît în ultimii 15 ani, cît și în următorii 15, indicele mediu anual de creștere cel mai ridicat în ceea ce privește producția și consumul, îl prezintă clorul, datorită, în principal, extinderii producției de policlorură de vinil. În perspectivă, dezvoltarea producției și a consumului de clor se întrevede a fi diferită, pe zone geografice. Astfel, în anul 1995, se prevede că producția de clor și de sodă electrolitică va crește de peste 3 ori, în comparație cu anul 1980, în țările Americii Latine, de peste cinci ori în Africa și în Orientul Mijlociu și de peste două ori în China, în timp ce în țările puternic industrializate, în care energia electrică a început să devină deficitară sau foarte scumpă, producția de clor și de sodă electrolitică va stagna.

În ceea ce privește numărul de consumatori, acesta se întrevede a se restrînge în cazul clorului, în sensul că el va fi înlocuit, în industria hîrtiei și a celulozei, cu alți agenți de albire, creșterea producției mondiale de clor bazîndu-se, în principal, pe extinderea producției și a utilizării de policlorură de vinil, care va deveni principalul consumator de clor.

În ceea ce privește carbonatul de sodiu, indicele modest de creștere prevăzut pentru următorii 15 ani se datorește, pe de o parte indicelui scăzut de creștere a industriei sticlei, iar, pe de altă parte, tendinței de folosire a sodei naturale, care se obține cu consumuri energetice mai reduse și fără deșeuri (clorura de calciu), care constituie un important poluant al mediului înconjurător.

La această prognoză, trebuie adăugat faptul că indicele de creștere a producției de clorosodice este mult mai mare decît cel al consumului de energie electrică necesar asigurării producției acestor produse, întrucît, pe plan mondial, se desfășoară multiple și în același timp ample cercetări, în vederea realizării unor noi celule de electroliză, cu consumuri specifice energetice mai mici. Dintre cele mai interesante realizări din acest domeniu, este de menționat realizarea unei celule de electroliză, denumită Bizec, de către compania Nord-americană P.P.G. Industries, în colaborare cu compania japoneză Asaki Glass, care utilizează noi membrane bipolare, permeabile la ioni, ce asigură un consum specific de energie electrică cu cel puțin 25% mai mic decît celulele convenționale, cu diafragmă sau cu catod de mercur.

Hidroxidul de sodiu, produs cu ajutorul acestei noi celule, are o puritate mai mare decît cel rezultat din celulele cu catod de mercur, și rezultă la o concentrație de 35—40%, situație în care consumul de energie termică, necesar concentrării pînă la 50% (concentrația folosită comercial), este, de asemenea, redus.

ECN 1043, 1046/1982 M. L.

Evoluția producției mondiale de roci fosfatice

Producția mondială de roci fosfatice s-a menținut, în anul 1981, la nivelul anului 1980, respectiv la 140,1 mil. t. Dacă pe glob volumul producției s-a menținut constant, la nivel regional, au apărut modificări substanțiale, în sensul că, în timp ce în America de Nord și Oceania producția a scăzut, în anul 1981, aceasta a fost compensată prin creșterea producției de roci fosfatice în Asia.

Producția de roci fosfatice a Asiei a crescut, în anul 1981, cu 4,5%, față de anul 1980, cînd a crescut cu 22,7%, față de anul 1979.

Dintre toate țările Asiei, cel mai mare producător de roci fosfatice este R. P. Chineză, a cărei producție a crescut cu 25,9% în 1980, față de 1979, și cu 11% în 1981, față de 1980. Creșteri de producție au apărut și în Siria și Iordania, în timp ce în Israel, nivelul producției a scăzut, în anul 1981, față de anul 1980.

În S.U.A. care este cel mai mare producător de roci fosfatice din lume (39,9% din producția mondială în anul 1980 și respectiv 38,3% în anul 1981), producția acestora a scăzut cu 1,5%, în 1981, față de anul 1980, în timp ce în Uniunea Sovietică, care este al doilea mare producător de roci fosfatice, producția a crescut cu 1,6%, în 1981.

În Maroc (al 3-lea producător de roci fosfatice pe plan mondial), producția acestora a crescut, în anul 1981, cu 900 000 t, dar la acest nivel a rămas cu 2,2% sub nivelul producției atinse în anul 1979.

În cazul unui alt producător african important, și anume Senegalul, producția de roci fosfatice a crescut cu 22,9%, în anul 1981, în timp ce în Togo, a scăzut cu 23,5 %.

În exportul mondial de roci fosfatice, declinul semnalat în anul 1980 a continuat și în anul 1981, volumul total scăzînd de la 53,4 mil. t, în 1979, la 52,1 mil. t, în 1980, și, respectiv, 45,7 mil. t în 1981. Scăderea exportului mondial de roci fosfatice cu circa 6,4 mil. t, în 1981, față de anul 1980, se datorește, în principal, scăderii exportului din S.U.A. și din unele țări africane. Din examinarea datelor statistice recent publicate, se constată o reducere a importurilor de roci fosfatice, pe toate continentele, cea mai importantă reducere a importurilor semnalîndu-se în țările vest-europene (2,2 mil. t). În Oceania și America de Nord, importurile s-au redus cu circa 1 mil. t, respectiv cu 25%, iar în Asia importurile s-au redus cu 1,7 mil. t.

În tabelul 1, este indicată, în mii tone, evoluția producției mondiale de fosfați, pe continente și țări producătoare, pe perioada 1979—1981.

În tabelul 2 se indică evoluția exportului de roci fosfatice în mii tone în perioada 1979—1981.

Tabelul 1

	1979	1980	1981
Total mondial	131 334	140 129	140 117
din care:			
Europa	23 826	25 378	25 882
din care:			
Uniunea Sovietică	23 723	25 136	25 538
Finlanda	2	123	201
Franța	12	14	10
Suedia	62	82	113
Turcia	27	21	20
America de Nord (S.U.A.)	51 611	54 415	53 624
America Centrală	411	330	262
din care:			
Curaçao	49	—	—
Mexic	362	330	262
America de Sud	1 705	2 939	2 790
din care:			
Brazilia	1 695	2 921	2 764
Columbia	5	4	15
Peru	5	14	12
Africa	33 978	33 384	33 486
din care:			
Algeria	1 084	1 036	916
Egipt	645	658	720
Maroc	20 136	18 824	19 696
Senegal	1 804	1 752	2 153
Africa de Sud	3 221	3 282	3 034
Togo	2 916	2 933	2 244
Tunisia	4 040	4 768	4 596
Zimbabwe	132	130	126
Asia	17 599	21 589	22 569
din care:			
R. P. China	8 517	10 727	11 903
Insulele Christmas	1 357	1 638	1 336
India	645	523	429
Indonezia	5	5	5
Israel	2 216	2 611	2 372
Iordania	2 826	3 906	4 244
Campucia	—	5	5
R. P. Coreea	450	450	450
Filipine	5	5	5
Siria	1 170	1 219	1 320
Vietnam	400	400	500
Oceania	2 291	2 095	1 504
din care:			
Australia	7	8	24
Nauru	1 838	2 087	1 480
Banaba	446	—	—

Tabelul 2

Țări exportatoare	Anul	Regiuni importatoare							
		Europa de Vest	Europa de Est	Africa	America de Nord	America Latină	Asia	Oceania	Total
Uniunea Sovietică	1979	431	3 691	—	—	8	—	—	4 130
	1980	851	3 702	—	—	5	—	—	4 558
	1981	948	4 067	—	—	5	—	—	5 020
S.U.A.	1979	4 644	1 387	—	3 396	861	4 000	404	14 693
	1980	4 648	1 283	—	3 825	450	3 629	481	14 316
	1981	3 569	323	—	3 080	501	2 851	223	10 547
Maroc	1979	11 393	3 183	—	863	1 140	1 429	—	18 006
	1980	10 514	2 980	—	235	1 271	1 430	28	16 457
	1981	10 513	2 848	—	—	1 103	1 145	25	15 635
Egipt	1979	12	49	—	—	—	127	—	188
	1980	13	41	—	—	8	156	—	219
	1981	10	84	—	—		60	—	154
Tunisia	1979	948	496	—	—	73	—	—	1 517
	1980	978	330	—	—	11	82	—	1 449
	1981	523	518	—	5	—	—	—	1 046
Algeria	1979	440	295	—	—	31	93	—	860
	1980	409	268	—	—	11	82	—	768
	1981	469	289	—	—	10	23	—	791
Togo	1979	1 977	802	25	—	42	145	—	2 991
	1980	2 028	616	15	—	30	207	—	2 896
	1981	1 447	712	32	—	15	9	—	2 215
Senegal	1979	1 352	36	7	—	—	263	52	1710
	1980	1 132	36	16	—	—	268	—	1 452
	1981	927	36	7	—	—	236	—	1 205
Iordania	1979	515	495	20	—	—	1 643	23	2 695
	1980	570	1 026	50	—	—	1 925	—	3 571
	1981	574	1 237	31	—	—	1 632	5	3 480
Israel	1979	1 420	165	—	—	66	33	—	1 675
	1980	1 511	150	—	16	195	24	—	1 895
	1981	1 337	201	—	—	140	46	14	1 738
Siria	1979	—	698	—	—	—	563	—	1 261
	1980	18	574	—	—	—	231	—	823
	1981	146	354	—	—	—	436	—	937
Nauru	1979	—	—	—	—	—	202	3 330	3 532
	1980	—	—	—	—	—	280	3 335	3 615
	1981	—	—	—	—	—	144	2 585	2 729
Alte țări	1979	56	—	8	36	—	11	—	111
	1980	61	—	4	—	—	—	—	65
	1981	90	—	4	—	—	7	30	131
Total mondial	1979	23 178	11 236	60	4 295	2 221	8 509	3 809	53 361
	1980	22 733	11 006	85	4 076	2 050	8 290	3 844	52 084
	1981	20 553	10 681	74	3 080	1 779	6 592	2 882	45 719

Phosh. & Potas. nr. 120/1982

• tehnico-științifice

Noi reglementări privind utilizarea metanolului ca adaos la benzină

Metanolul a devenit, în ultimul timp un important aditiv pentru benzinele netratate cu tetraetilplumb, în S.U.A. Cercetările efectuate de compania Du Pont, la cererea Agenției pentru protecția mediului înconjurător, (E.P.A.) au demonstrat că prin adaosul de 3% metanol la benzinele netratate cu tetraetilplumb, nu se produce o creștere a conținutului de bioxid de sulf, a oxizilor de azot și a cantităților de hidrocarburi nearse în gazele de eșapament. Practic, testele au fost efectuate cu ajutorul a 9 autovehicule, ale căror gaze de ardere au fost analizate în diferite condiții de exploatare. Analizele făcute au dus la concluzia că, în comparație cu benzina fără adaos de metanol, la benzina cu adaos de metanol, conținutul de hidrocarburi nearse și conținutul de bioxid de sulf scad, iar cel de oxizi de azot rămîne neschimbat. Cercetări suplimentare au permis să se constate că un adaos de 3% metanol în benzină nu duce la o creștere a fenomenelor de coroziune a suprafețelor metalice și nici la o umflare a furtunurilor din cauciuc; pe de altă parte, la proporția de metanol menționată, comportarea motoarelor rămîne neschimbată.

Ca urmare a acestor constatări, se preconizează adaosul de metanol la benzinele auto în proporție de 3%, acțiune ce va duce, în anul 1985, la un consum de 400 mil. gal., iar în anii următori, de peste 1 mrd. gal., anual. În această situație, se vor construi noi capacități de producția metanolului, pornind de la cărbuni, în paralel cu importul de metanol din Canada, care dispune de zăcăminte mari de gaze naturale obținute cu costuri reduse.

În Europa de Vest, Consiliul Miniștrilor Energiei din țările membre ale Pieței comune au luat în studiu o reglementare unică privind adaosul de compuși oxigenați în benzine, în locul tetraetilplumbului, care să permită folosirea de adaosuri care să nu polueze mediul înconjurător.

În urma cercetărilor efectuate, s-a ajuns la concluzia că în benzine se pot adăuga metanol, etanol, alcool butilic terțiar, metil *terț*-butileter, alcool izopropilic și alți alcooli și esteri, cu punctul de fierbere sub 200°C, în proporție totală de sub 10 vol.%, din care, metanolul nu trebuie să depășească 3%.

La aceste proporții de adaos de compuși oxigenați, în construcția automobilelor și a sistemelor de distribuție a benzinei, sînt necesare, în unele cazuri, numai modificări minore, iar mediul înconjurător nu este afectat semnificativ, în comparație cu cazul cînd se utilizează benzină neetilată.

Prin adoptarea acestei reglementări se vor înlătura toate barierele legale sau administrative în legătură cu producția, vînzarea sau distribuția de benzine conținînd compuși oxigenați.

ECN 1049/1982 M.L.

Noi cercetări privind gazeificarea lignitului

Pe măsură ce țițeiul trebuie înlocuit cu cărbune, ca sursă de materii prime în industria chimică, gazul de sinteză din cărbuni constituie un intermediar de importanță tot mai mare în industria de sinteză organică (metanol, acid acetic, acetat de vinil, etilenă, și produse de oxosinteză) precum și pentru sinteza amoniacului.

Raportul dintre hidrogen și oxid de carbon din gazul de sinteză trebuie să difere, în funcție de destinația acestuia. Pentru cele mai importante utilizări, ca: producerea metanolului, a hidrogenului și a amoniacului, raportul dintre hidrogen și oxidul de carbon trebuie să fie superior cifrei 1, dar prin gazeificarea cărbunilor, datorită compoziției acestora, gazul de sinteză rezultat prezintă un raport între hidrogen și oxid de carbon, subunitar. De aceea instalațiile de gazeificare a cărbunilor trebuie echipate cu linii de conversie a oxidului de carbon la bioxid de carbon, urmate de eliminarea acestuia din urmă, pentru a se putea realiza raportul supraunitar dorit între hidrogen și oxidul de carbon.

Gazeificarea cărbunilor se face, în prezent, la presiuni ridicate, atît pentru reducerea consumurilor energetice, cît și pentru a reduce dimensiunile utilajelor. În ceea ce privește conținutul în gaze inerte al gazului de sinteză rezultat, respectiv conținutul în metan, azot și argon, acesta trebuie să fie cît mai redus. Excepție face gazul de sinteză destinat fabricării amoniacului, în care azotul este necesar. Pentru unele utilizări, cum este, de pildă, sinteza metanolului, este permisă o anumită cantitate de bioxid de carbon.

Sulful existent în cărbune se regăsește, după gazeificare, sub formă de hidrogen sulfurat, care trebuie eliminat din gazul de sinteză. Întrucît conținutul în hidrogen sulfurat variază în limite destul de largi, în funcție de conținutul în sulf al cărbunelui destinat gazeificării, eliminarea hidrogenului sulfurat se face separat sau împreună cu cea a bioxidului de carbon, după caz.

Gazul de sinteză trebuie purificat și de hidrocarburile superioare, în special de olefine și aromatice.

Procesul de gazeificare a cărbunelui este un proces endoterm, așa încît, pentru realizarea unor bilanțuri energetice optime, este indicat ca instalația de gazeificare să fie integrată într-o platformă, pe care sînt amplasați și consumatorii de gaz de sinteză.

Procedeul ce urmează a fi descris, denumit procedeul Winkler de gazeificare a cărbunilor la temperaturi înalte (H.T.W.), a fost experimentat într-o instalație pilot și constituie o perfecționare a procedeului Winkler de gazeificare a cărbunilor, industrializat încă din anul 1922. Acest procedeu prezintă, după afirmațiile autorilor, următoarele avantaje:

— consum relativ redus de oxigen și aburi;
— o preparare relativ simplă a cărbunelui, întrucît poate fi folosit într-o gamă largă de granulații;
— randamente bune de gazeificare;
— o pornire și o oprire ușoară a instalației;
— menținerea cu ușurință a parametrilor funcționali ai instalației.

Modificările aduse recent în varianta H.T.W. prezintă următoarele avantaje suplimentare:

— creșterea randamentului de conversie a carbonului de la 91 la 95% ca urmare a creșterii presiunii de gazeificare de la 1,2 la 10 at și a temperaturii de gazeificare de la 950 la 990°C.

Cercetările în faza de laborator au fost efectuate la Universitatea din Aachen, iar cele în fază pilot într-o instalație construită de compania Uhde, care a funcționat la următorii parametri:

— debit de lignit 1300 kg/oră lignit uscat;
— agenți de gazeificare: oxigen sau aer și vapori de apă;
— debit de gaz de sinteză, 22 000 m³/h;
— presiunea de lucru, 10 at;
— temperatura de lucru, pînă la 1 100°C.

Instalația pilot a fost alimentată cu lignit uscat, avînd o umiditate de 18%, umiditate uzuală la lignitul destinat brichetării. El este trecut printr-un uscător pneumatic, în care conținutul în umiditate se reduce la 8—12%, și apoi este introdus la presiunea de 10 at în reactorul de gazeificare, în amestec cu agenții de fluidizare (oxigen sau aer și vapori de apă), care sînt introduși în reactor la nivele diferite, preîncălziți. Lignitul reacționează cu acești agenți, cu formare de gaz de sinteză, care se evacuează pe la partea superioară a reactorului, în amestec cu pulberi de cenușă și particule negazeificate. Amestecul este trecut printr-un ciclon, din care pulberile sînt separate și reciclate în reactorul de gazeificare, iar gazul de sinteză este introdus într-un al doilea ciclon, în care se separă pulberile de cenușă. Gazul de sinteză fierbinte, eliberat de particule solide, este răcit într-un cazan recuperator pentru recuperarea căldurii și apoi printr-o coloană de conversie în care, în prezența unui cata-

lizator rezistent la acţiunea compuşilor cu sulf, o parte din oxidul de carbon existent, în contact cu vaporii de apă, este trecut în bioxid de carbon şi hidrogen, pentru a îmbunătăţi raportul dintre hidrogen şi oxid de carbon din gazul de sinteză rezultat prin gazeificarea lignitului. Cea mai mare parte din cenuşa existentă în lignit se evacuează pe la baza reactorului de gazeificare.
Gazele astfel tratate sînt introduse într-o coloană de spălare în 2 trepte, pentru eliminarea ultimelor urme de praf.
De la sfîrşitul anului 1981, instalaţia pilot descrisă a funcţionat 8 000 ore, gazeificînd peste 3 300 t lignit uscat, perioadă în care s-au putut determina parametrii optimi de funcţionare.
Din cercetările făcute, a rezultat printre altele că conţinutul în carbon rezidual al gazului de sinteză brut poate fi pozitiv influenţat de o distribuire corespunzătoare a oxigenului.
Tot în instalaţia pilot, s-au îmbunătăţit, prin modificări succesive, o serie de dispozitive, ca: cicloanele, duzele de introducere a agenţilor de fluidizare, mecanismele de evacuare a cenuşei, mecanismele de presurizare şi depresurizare etc. de a căror funcţionare este condiţionată însăşi industrializarea noului procedeu.
Rezultatele obţinute au permis companiei să treacă la realizarea primei instalaţii de gazeificare a lignitului, la Berrenrath, gazele rezultate fiind trimise pe conductă la Wesseling, pentru obţinerea metanolului.
Prima din cele 4 linii de gazeificare a ignitului va fi pusă în funcţiune în anul 1984, cu o producţie de 250 mil. m^3 gaz de sinteză anual, întreaga instalaţie urmînd să dispună, în final, de o capacitate de producţie de 1 mrd. m^3 anual în anul 1988.
În paralel, se vor extinde şi intalaţiile existente de uscare a cărbunilor, de oxigen şi de aburi care, pentru prima linie, sînt suficiente.
În instalaţia industrială, oxigenul se introduce în reactorul de fluidizare la diferite nivele, pentru a preveni supraîncălzirea excesivă a zonei de introducere a acestuia, fenomen ce poate duce la aglomerarea cenuşii şi la depunerea acesteia pe pereţii reactorului.
De aceea, temperatura stratului fluidizat se va menţine între 700–800°C. Deasupra patului fluidizat, în reactor, se află o zonă în care gazul de sinteză antrenează hidrocarburile grele şi gudroanele. Pentru gazeificarea acestora, în această zonă de deasupra patului fluidizat, temperatura de lucru trebuie să fie mai mare cu 150–200°C decît cea a stratului fluidizat. Cenuşa ce se evacuează de la partea inferioară a reactorului de gazeificare, precum şi pulberile reţinute de cicloanele calde, după depresurizare, vor fi trimise la o centrală termică în care vor arde, în amestec cu combustibilul lichid.
Gazul de sinteză brut fierbinte va fi răcit pînă la temperatura de 350°C, cu recuperarea căldurii sub formă de abur de medie presiune, care va fi utilizat la gazeificare. Apoi gazul de sinteză va fi trecut parţial printr-un convertor, pentru conversia oxidului de carbon, în prezenţa aburului, la bioxid de carbon şi hidrogen, în vederea asigurării unei proporţii corespunzătoare dintre hidrogen şi oxidul de carbon, necesare sintezei metanolului. Compania preconizează asigurarea acestei conversii cu ajutorul unui catalizator rezistent la acţiunea hidrogenului sulfurat.
Celelalte impurităţi din gazul de sinteză, ca: acidul cianhidric şi sulfura de carbon, vor fi prelucrate prin procedee convenţionale, iar hidrocarburile nesaturate, prin hidrogenare.
Hidrogenul sulfurat, precum şi bioxidul de carbon vor fi eliminate prin comprimarea gazului de sinteză, la presiunea de 38 at şi spălare. Din hidrogenul sulfurat, sulful elementar este recuperat, practic integral, în timp ce bioxidul de carbon va fi numai parţial utilizat.
Apele de spălare vor fi recirculate, după filtrare, cu reîmprospătări periodice, pentru a se evita concentrarea prea mare de săruri. Hidrogenul sulfurat, bioxidul de carbon şi acidul cianhidric din apele de spălare sînt eliminate printr-o stripare cu acizi, în timp ce amoniacul se elimină printr-o stripare alcalină. După neutralizare, apele reziduale sînt supuse unui tratament biologic.
Autorii procedeului, deşi susţin că deţin toţi parametrii necesari industrializării, vor continua perfecţionarea procedeului, atît în instalaţia pilot existentă, cît şi în prima linie a noii instalaţii industriale, în următoarele direcţii:
– creşterea capacităţii de producţie a reactorului de gazeificare (în prezent proiectîndu-se reactoare cu o capacitate de producţie de 80 000 m^2/h gaz de sinteză;
– creşterea presiunii din gazeificare, apreciindu-se că presiunea de lucru aleasă, de 10 at, nu trebuie considerată ca o limită maximă (trebuie menţionat faptul că, din studiile efectuate pînă în prezent, s-a ajuns la concluzia că, prin creşterea presiunii de lucru, se realizează atît o instalaţie mai compactă, cît şi o economie, în ceea ce priveşte consumurile energetice);
– extinderea utilizării procedeului şi la alte sorturi de lignit – pînă în prezent în instalaţia pilot a fost experimentat numai un sort de lignit, care nu se aglomerează, precum şi deşeuri de lemn şi se preconizează continuarea cercetărilor şi pe linia gazeificării altor sorturi de lignit.

Hydroc. Proc. 9/1982

M. L.

Obţinerea etilenei din metan

La sfîrşitul anului 1981 s-a terminat construirea unei instalaţii-pilot pentru obţinerea etilenei din metan, produsul de cel mai mare tonaj al industriei petrochimice şi, totodată, cel despre care s-a crezut, aproape timp de un deceniu, că nu va putea fi obţinut din alte materii prime decît din hidrocarburi superioare metanului.
Situaţia alarmantă ce s-a declanşat, începînd din anii 1972–1973, în industria petrochimică şi a polimerilor, ca urmare a creşterii exagerate a preţului ţiţeiului pe plan mondial, a generat numeroase cercetări axate pe valorificarea prin chimizare a altor materii prime în locul ţiţeiului. Şi, dacă pe linia hidrocarburilor aromatice, cărbunele constituie o materie primă cunoscută de mult, pe linia olefinelor ani de-a rîndul ţiţeiul părea de neînlocuit.
Procedeul de obţinere a etilenei din metan, denumit procedeul Benson, a fost pus la punct de către Institutul de cercetări pentru hidrocarburi de pe lîngă Universitatea din California, în fază de laborator.
Pe baza cercetărilor ce se vor face în instalaţia pilot, se preconizează punerea în funcţiune, în anul 1984, a unei instalaţii semiindustriale. Din studiile de fezabilitate întocmite de compania Libert Simon International, care este unicul licenţiator al noului procedeu, s-a ajuns la concluzia că acesta este competitiv, cu condiţia ca preţul metanului să nu îl depăşească pe cel al ţiţeiului. După aprecierile companiei menţionate, se consideră că procedeul Benson va deveni competitiv atît în S.U.A., cît şi în Europa şi în Asia de Sud–Est. O companie de inginerie olandeză, K.T.I. care proiectează şi construieşte reactoare de etilenă, preconizează construirea unei a doua instalaţii pilot în Belgia în acest an, în vederea determinării unor parametri optimi de funcţionare a unor instalaţii mici, modulare de etilenă, care să poată fi amplasate chiar pe cîmpurile de zăcăminte de metan de joasă presiune.
Acest nou procedeu a trezit mult interes atît unor companii petrochimice vest europene, cît şi unor companii japoneze şi australiene. Compania petrochimică Mobil MTG preconizează adaptarea acestui procedeu la obţinerea din metan a unei benzine sintetice la un preţ competitiv cu cel al benzinei rezultate prin prelucrarea ţiţeiurilor importate.

ECN 1049/1982

M. L.

Noi detalii privind procedeul I.D.R. de obţinere a ureei

Compania italiană de îngrăşăminte Fertimont, aparţinînd grupului Montedison, a experimentat şi pus la punct, pe scară industrială, un nou procedeu pentru fabricarea ureei, care foloseşte cu 40% mai puţin abur şi permite obţinerea ureei cu un cost mai redus, în medie cu 10%, în comparaţie cu vechiul procedeu de obţinere a ureei, aparţinînd aceleiaşi companii.
Noul procedeu, denumit „cu dublă reciclare izobarică" (I.D.R.), garantează un consum de abur de 600 kg/t de uree şi poate fi aplicat în instalaţii avînd capacităţi de 1 000 t/uree/zi.
Prima instalaţie în care s-a aplicat noul procedeu s-a realizat prin modificarea unei instalaţii existente, de 300 t/zi uree, în Italia. Pentru a se verifica apariţia fenomenelor de coroziune, instalaţia a

fost pornită şi oprită la intervale scurte, analizîndu-se la fiecare oprire conţinutul în fier al produsului finit şi al materiilor prime. Principalele caracteristici ale procedeului I.D.R. constau din:
— realizarea unui grad ridicat de conversie pe trecere, prin reactorul de sinteză;
— un consum redus de energie;
— un sistem simplificat de reciclare în reactorul de sinteză, a materiilor prime nereacţionate.
Gradul ridicat de conversie al carbamatului de amoniu la uree (70—75%) se obţine prin folosirea unui raport molar amoniac : bioxid de carbon ridicat (4 la 5) iar majoritatea materiilor prime nereacţionate, incluzînd mari cantităţi de amoniac liber se realizează cu ajutorul a două coloane de descompunere, care funcţionează în serie la presiunea la care are loc sinteza, primul funcţionînd în condiţiile unui exces de amoniac, iar al doilea, în condiţiile unui exces de bioxid de carbon.

Prima coloană de descompunere este încălzită cu abur şi permite reciclarea parţială a carbamatului de amoniu la reactorul de sinteză, folosind ca agent de stripare amoniacul, în timp ce a doua coloană de descompunere permite separarea majorităţii amoniacului rezidual, folosind bioxidul, ca agent de stripare. În aceste condiţii, s-au realizat simultan cele două deziderate principale, şi anume, asigurarea funcţionării reactorului cu un exces mare de amoniac (necesar obţinerii unui grad de conversie ridicat) şi realizarea unei soluţii de uree, cu un conţinut redus de materii prime nereacţionate.

Soluţia de uree, ce se evacuează din reactor la presiuni variind între 180 şi 210 at, este introdusă în prima coloană de descompunere, care este de tipul filmului în cădere. De pe suprafaţa filmului în cădere, din soluţia de uree o parte din carbamatul de amoniu este reciclat în fază de vapori, folosind amoniacul ca agent de stripare. Căldura necesară acestui proces este asigurată cu ajutorul aburului de medie presiune. Soluţia de uree, ce se evacuează pe la baza primei coloane de descompunere, este trimisă la o a doua coloană de descompunere, de acelaşi tip constructiv, în care este stripată cu ajutorul bioxidului de carbon.

Vaporii ce părăsesc cea de-a doua coloană de descompunere sînt trimişi la condensatorul de carbamat, care este alimentat, de asemenea, cu soluţia reciclată de carbamat. Căldura degajată este recuperată sub formă de aburi, de 6 at, iar soluţia de carbamat, condensată, este retrimisă în reactor.
Performanţele realizate prin acest procedeu şi demonstrate pe scară industrială sînt următoarele:
— un grad de conversie ridicat la 70—75% pe trecere în reactor;
— realizarea reciclării izobarice în cele două coloane de descompunere;
— recuperarea totală a căldurii;
— lipsa de procese corosive în instalaţie, după un an de exploatare, în condiţii severe, ca urmare a alegerii unor aliaje corespunzătoare pentru execuţia utilajelor, precum şi a aplicării unor metode originale de pasivare a suprafeţelor interioare ale acestora.
Reactorul pentru sinteza ureei este compartimentat în două secţiuni, cu ajutorul unui tub separator. Reactanţii sînt introduşi în reactor pe la baza compartimentului superior, se ridică în interiorul acestuia pînă la partea superioară şi, de acolo, sînt trimişi la baza secţiunii inferioare a reactorului.
Vaporii ce vin de la prima coloană de descompunere sînt introduşi în secţiunea superioară a reactorului, unde se condensează şi menţin astfel temperatura de reacţie dorită. Controlul fin al temperaturii se realizează prin reglarea temperaturii amoniacului preîncălzit ce se introduce în reactor sau/şi prin introducerea unei mici cantităţi de bioxid de carbon în reactor.
Dacă se doreşte creşterea randamentului de conversie, o parte din amoniacul folosit ca materie primă poate fi introdusă în secţiunea inferioară a reactorului, pentru a creşte raportul dintre amoniac şi bioxid de carbon.

Aşa cum s-a mai menţionat, reactorul funcţionează la un raport molar amoniac : bioxid de carbon între 4 şi 5, la temperaturi variind între 185 şi 190°C. El este căptuşit cu oţel inoxidabil AISI 316 „tip uree", care nu a permis depistarea vreunui proces corosiv după multe controale succesive.

În prima coloană de descompunere, se foloseşte un mare exces de amoniac (circa 40% în greutate). Acest amoniac este încălzit la temperatura de 200°C, înainte de a fi introdus în coloana de descompunere. Ureea rezultată sub formă de soluţie, ce se evacuează pe la baza primei coloane de descompunere la temperatura de 200—290°C, conţine 34—38% amoniac şi 6—8% bioxid de carbon.

Cea de-a doua coloană de descompunere, care foloseşte bioxidul de carbon ca agent de stripare, nu se reîntîlneşte la nici o altă tehnologie de sinteză a ureei. În timpul celor două operaţii de stripare, soluţia de uree se răceşte de la 200—210°C la 160—190°C, iar conţinutul rezidual de amoniac este de 12—15% şi cel de uree de 10—13%.
Condensatorul de carbamat este un schimbător de căldură cu fascicul tubular orizontal. Pentru realizarea unui transfer de căldură cît mai bun, soluţia de carbamat de amoniu este reciclată.
Instalaţia de distilare a ureei conţine 3 trepte. În prima treaptă se foloseşte, ca agent de încălzire, aburul de joasă presiune recuperat, iar în cea de-a treia treaptă, nu se foloseşte, deloc, abur. Soluţia de uree ce rezultă de la a doua coloană de descompunere este răcită prin reducerea presiunii la 25 at şi trimisă la prima coloană de distilare. Vaporii rezultaţi sînt condensaţi în mantaua primului corp al concentratorului de uree în vid, ceea ce permite o recuperare importantă de căldură. Soluţia de uree concentrată, rezultată din prima coloană de distilare, este decomprimată la presiunea de 6 at şi distilată într-un schimbător de căldură cu film în cădere, de unde este trimisă la concentratorul de uree sub vid.

Condensatul ce rezultă de la concentratorul sub vid este distilat la presiunea de 4—6 at. Apoi ureea este trimisă în stare topită la instalaţia de granulare.

Compania Tecnimont intenţiona să modifice o instalaţie de uree, construită pe baza procedeului Stamicarbon, în Sicilia, pe procedeul I.D.R., costul estimat al acestor modificări fiind de 10 mil. dolari.

Datorită, însă, faptului că conjunctura desfacerii ureii la export este foarte nefavorabilă şi că această companie foloseşte numai 60—70% din capacitatea de producţie a ureei de care dispune, închizînd recent instalaţia de uree de la Ferrara, proiectul de modificare a instalaţiei din Sicilia pe procedeul IDR a fost abandonat. În prezent, Italia dispune de o capacitate de producţie de uree de circa 2 mil. t/an, ce aparţine la 2 grupuri, şi anume grupul Montedison, cu o capacitate totală de producţie de 1 mil. t/an, şi grupul Anic, cu o capacitate totală de producţie similară.

Întrucît consumul intern total al Italiei nu depăşeşte un milion de t/an, iar exportul nu depăşeşte 200 000 t/an, industria de uree a Italiei trece printr-o situaţie foarte dificilă.

Compania Fertimont a livrat pînă în prezent 10 instalaţii de uree, din care trei în Uniunea Sovietică şi două în India.

De asemenea, compania Fertimont a oferit producătorilor de uree din S.U.A., India, Uniunea Sovietică, Africa de Sud şi Orientul Indepărtat, posibilitatea trecerii instalaţiilor existente pe noul procedeu, I.D.R.

ECN 1044/1982 M. L.

Vitaminele pot reduce riscul expunerii la nitrozamine

Azotaţii şi azotiţii se utilizează de mai mulţi ani ca substanţe conservante în industria alimentară. Acestea, ca atare, în general, sînt substanţe nepericuloase pentru sănătatea omului, dar după cum s-a constatat în ultimul timp ele pot fi convertite în corp în nitrozamine, compuşi care pot fi cancerigeni. S-a propus o varietate de substanţe care ar putea fi utilizate drept conservanţi în locul azotaţilor şi azotiţilor. În S.U.A., în cadrul cercetărilor întreprinse în acest domeniu, s-a găsit că prin adăugarea vitaminelor C şi E odată cu azotaţii şi azotiţii în alimente, se reduce conversia acestora la nitrozamine şi, deci, riscul de îmbolnăviri.

Nitrogen, nr. 140, noiemb-dec. 1982, p. 38
L. B.

Recuperarea sulfului

Pentru a reduce poluarea datorită emisiilor de sulf, se utilizează foarte mult

procedeul Claus, de recuperare a sulfului, care, însă, nu dă randamente de recuperare suficient de ridicate. Societăţile Alberta Energy Co Ltd şi Bay Oil and Gas Co Ltd., ambele din Calgary, au pus la punct un nou procedeu de recuperare a sulfului, denumit Richards, care utilizează aceleaşi reacţii chimice ca şi procedeul Claus, dar atinge un randament de peste 99% şi previne necesitatea de tratare a gazelor reziduale. În procedeul Claus original, fluxul de gaz care conţine hidrogen sulfurat este ars la presiune atmosferică cu suficient oxigen pentru a converti o treime din hidrogenul sulfurat în bioxid de sulf, care reacţionează apoi în prezenţa unui catalizator cu hidrogenul sulfurat rămas, pentru a produce sulf elementar.

În practică, se utilizează reactoare multiple umplute cu catalizator şi sulful este recuperat după fiecare reactor. Procedeul Richards de recuperare a sulfului diferă de procedeul Claus original prin următoarele două elemente: se lucrează la presiune ridicată, şi sulful topit vine în contact direct cu catalizatorul, spre deosebire de procedeul Claus, unde reactoarele lucrează la o temperatură peste punctul de rouă al sulfului, pentru a-l menţine uscat.

Sistemul principal cuprinde un reactor precedat de un vas de oxidare. Iniţial, un amestec de hidrogen sulfurat şi aer, comprimat, este introdus în reactorul de oxidare catalitică, unde hidrogenul sulfurat este parţial oxidat, fie în bioxid de sulf, fie direct în sulf, care reacţionează din nou pentru a da bioxid de sulf. Sulful lichid rece este pulverizat pe catalizator pentru a menţine o temperatură a gazului de 370—427°C. Sulful lichid cald este îndepărtat din partea de jos a reactorului de oxidare, în timp ce gazele trec în reactor, care conţine un catalizator Claus. Gazele sînt răcite în sulf lichid. Sulful lichid cald îndepărtat din reactor, poate fi alimentat într-un sistem de recuperare a căldurii. Cheltuielile de investiţii pentru un sistem care utilizează procedeul de recuperare a sulfului Richards se pot compara favorabil cu cele pentru instalaţii Claus cu dimensiuni similare.

Sulphur Nr. 163, noiemb.-dec. 1982, p. 47

L. B.

Procedeul Rotoform de formare

O problemă importantă care se pune la transportul şi manipularea sulfului, mai ales în formă de vrac, este producerea prafului. Acest lucru trebuie evitat, pentru a nu se polua mediul înconjurător, a nu se pierde material în timpul manipulării şi a se evita aprinderea sau explozia prafului de sulf în aer. Aceasta, s-a realizat prin prelucrarea sulfului în diferite forme. Astfel, primul tip de formare a sulfului a fost în formă de flocoane, care s-au obţinut prin pulverizarea sulfului topit pe tambure de oţel rotative. Alt procedeu de formare este sub formă de plăcuţe, prin care sulful topit este turnat pe benzi lungi de oţel sau de cauciuc, unde este răcit, direct sau indirect, cu apă, iar la capătul benzii sulful solidificat este spart în plăcuţe. Sulful mai poate fi peletizat, perlat sau granulat, în funcţie de necesităţi. Pentru a se obţine particule sferice mici, sulful topit este pulverizat în partea de sus a unui turn înalt, prin duze, astfel încît să se formeze picături mici, care sînt răcite şi solidificate cu ajutorul unui curent ascendent de aer. Procedeul nou Rotoform, pus la punct de Sandvik Process Systems GmbH, utilizează o tehnologie de pastilare, care combină elemente din tehnologiile de perlare şi de formare a plăcuţelor. Prin acest procedeu se obţin pastile ovale solide. El poate fi aplicat la diferite materiale, incluzînd ceruri, parafine, alcooli graşi, caprolactamă şi răşini naturale şi sintetice.

În procedeul Rotoform, răcirea se realizează pe o bandă de oţel, a cărei parte inversă este pulverizată cu apă. În comparaţie cu procedeul de formare a plăcuţelor, banda de oţel pe care se răceşte materialul este considerabil mai scurtă, datorită sistemului prin care materialul topit este descărcat pe bandă. Produsul topit din vasul încălzit, care conţine un agitator, este pompat printr-un filtru într-un dispozitiv de formare a picăturilor, care, conform tehnologiei, alimentează picături individuale de material pe banda de oţel, care se mişcă. Produsul se răceşte, se solidifică şi se descarcă la capătul benzii sub formă de particule solide discrete. Avantajele acestui procedeu sînt: obţinerea unor particule tari, producerea şi manipularea fără formarea prafului şi curăţirea rapidă şi uşoară a echipamentului.

Sulphur nr. 163, noiemb.-dec. 1982, p. 37

L. B.

Fabricarea PVC fără plastifianţi

Societatea Sekisui Chemical din Japonia a început fabricarea PVC fără plastifiant, într-o instalaţie cu o capacitate de 50 t/lună. Produsul obţinut va fi utilizat iniţial pentru confecţionarea aparaturii medicale, cum este, de exemplu, echipamentul de dializă, deoarece are avantajul, faţă de PVC convenţional, că nu conţine plastifianţi dăunători, care pot fi dizolvaţi în sînge. Noua răşină s-a obţinut utilizînd comonomeri, care includ etilena şi acetatul de vinil, şi are proprietăţi similare cu PVC convenţional. Ea prezintă o claritate optică bună şi proprietăţi de izolare electrică bune.

ECN nr. 1057, noiemb. 1982, p. 24

L. B.

Un nou procedeu de obţinere a combustibilor sintetici

Societatea Alkali-Hydrid GmbH, a pus la punct un nou procedeu mult mai economic pentru conversia cărbunelui în combustili pentru motoare.

În procedeele anterioare, erau necesare cantităţi mari de cărbune — între 3,1 şi 4,5 kg — pentru a produce 1 kg combustibil. În procedeul Alkali-Hydrid, cărbunele este convertit direct în hidrocarburi lichide, utilizînd numai 1,9 kg cărbune pentru 1 kg combustibil; dacă se utilizează lignit, sînt necesare 2,2 kg, iar în cazul lemnului sau al paielor, 3,2 kg. Pentru a produce o tonă benzină pe oră este necesară o investiţie de capital de aproximativ 8 mil. DM, ceea ce reprezintă o economie mare faţă de instalaţiile propuse pînă în prezent, care necesitau capacităţi de producţie de 25 ori mai mari.

ECN nr. 1050, noiemb. 1982, p. 20

L. B.

• cooperare - dezvoltare

În Egipt, la Alexandria, se vor construi o instalaţie de clorură de vinil monomer şi una de policlorură de vinil.
Prima instalaţie va avea o capacitate de 100 000 t/an şi va utiliza ca materie primă etilena importată şi clorul, care va fi furnizat de o instalaţie ce se va construi în apropiere.
A doua instalaţie va avea o capacitate de 80 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1985. De asemenea, s-au făcut studii de fezabilitate pentru o instalaţie de etilenă şi două de polietilenă, amplasate tot în cadrul complexului de la Alexandria. Instalaţia de etilenă va avea o capacitate de 200 000 t/an care va putea fi extinsă pînă la 300 000 t/an. Cele două instalaţii de polietilenă vor fi capabile să producă 100 000 t/an polietilenă de înaltă densitate şi polietilenă liniară de joasă densitate şi 60 000 t/an polietilenă de joasă densitate.

ECN nr. 1049, sept. 1982, p. 32
L.B.

Societatea Du Pont a început a doua fază a programului de 5 ani de dezvoltare a instalaţiilor de produse pe bază de fluor de la Dordrecht-Olanda. Se va extinde instalaţia de teflon şi se va dubla capacitatea pentru intermediari chimici cu fluor. De asemenea, se va construi fluorelastomerul Viton care are proprietăţi excepţionale mecanice şi de rezistenţă la căldură şi se va utiliza, în special, în industria de automobile şi aerospaţiale.

ECN nr. 1049, sept. 1982, p. 32
L.B.

Societatea Air Products, Anglia, va furniza societăţii Norsk Hydro, Norvegia, o instalaţie criogenică pentru recuperarea argonului şi a altor gaze valoroase din gazele reziduale de la instalaţia de amoniac. Recuperarea argonului va îmbunătăţi eficienţa procesului de fabricare a amoniacului. Noua instalaţie va fi situată în complexul industrial Porsgrunn Fabriker şi va produce argon pur lichid din 7 000 m^3/h gaze reziduale provenite de la producerea amoniacului. Instalaţia va intra în funcţiune în acest an.

ECN Nr. 1050, sept. 1982, p. 34
L.B.

La Leith, în Anglia, a intrat în funcţiune o nouă instalaţie de acid fosforic a societăţii Scottisch Agricultural Industries, cu o capacitate de 45 000 t/an P_2O_5. Această instalaţie va înlocui instalaţia de acid fosforic existentă, cu o capacitate de 35 000 t/an P_2O_5. Proiectul se va baza pe procedeul cu dihidrat a lui Rhône-Poulenc.

Phosphorus and Potassium nr. 121, sept.-oct. 1982, p. 14
L.B.

În U.R.S.S se va dezvolta industria produselor cu potasiu. Astfel, în Urali, la Solikamsk, va intra în funcţiune în anul 1983 o instalaţie de îngrăşăminte cu potasiu cu o capacitate de 900 000 t/an. În Bielorusia, la Soligorsk, va intra în funcţiune o instalaţie de sulfat de potasiu, cu o capacitate de 120 000 t/an, care va fi prima de acest fel în U.R.S.S. De asemenea, în Azerbaidjan a început să se producă sulfat de potasiu din alunit, spre deosebire de instalaţia de la Soligorsk, care utilizează silvinitul.

Phosphorus and Potassium nr. 121, sept-oct. 1982, p. 16
L. B.

În R. S. Cehoslovacă, se construieşte o instalaţie de fosfaţi pentru nutreţuri, la Breclav Postorna. Instalaţia va produce 50 000 t/an fosfat dicalcic şi va fi construită cu echipament şi asistenţă tehnică din U.R.S.S. În prezent, R. S. Cehoslovacă importa 20 000 — 25 000 t/an fosfat dicalcic. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1983.

Phosphorus and Potassium, nr. 121, sept-oct. 1982, p. 14
L.B.

Noua societate Godvari Fertilizers and Chemicals Ltd. din India va construi o instalaţie care va produce 600 t/zi fosfat diamoniacal, la Kahinada, unde s-a construit şi un complex de uree/amoniac. Instalaţia va intra în producţie în acest an, materiile prime, acidul fosforic şi amoniacul, urmînd a fi importate.

Phosphorus and Potassium, nr. 121, sept.-oct. 1982, p. 15
L.B.

În Filipine, se va construi o nouă instalaţie de acid fosforic, cu o capacitate de 50 000 t/an P_2O_5, la Pasig. Producţia de acid fosforic va fi utilizată ca materie primă pentru fabricarea tripolifosfatului de sodiu, care la rîndul lui este utilizat în industria de detergenţi. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1983.

Phosphorus and Potasium nr. 121, sept-oct. 1982, p. 15.
L.B.

În R.F.S. Iugoslavia la Katina, au început să se producă de puţin timp îngrăşăminte lichide, într-o instalaţie cu o capacitate de 600 t/zi. Complexul de la Katina constituie cel mai mare complex de îngrăşăminte din ţară şi producţia lui include uree, azotat de amoniu şi îngrăşăminte complexe (MAP şi NPK).

Fertilizer International nr. 160, oct. 1982, p. 12
L.B.

În S.U.A., în cadrul complexului de îngrăşăminte de la Mulbery, Societatea International Minerals and Chemicals (IUC) a construit două instalaţii de DAP de tip TVA, fiecare având o capacitate de 70 t/h. Programul de extindere a complexului cuprinde şi instalaţii de acid fosforic şi acid sulfuric, ceea ce va urca capacitatea potenţială la peste 1 mil. t/an îngrăşăminte fosfatice. Instalaţiile vor intra în funcţiune în anul 1983.

Nitrogen nr. 140 noiemb.-dec. 1982, p. 14
L. B.

Societatea The Petrochemical Corporation din Noua Zeelandă construieşte o instalaţie de amoniac/uree la Kapuni, cu o capacitate de 76 000 t/an N-amoniac şi 73 000 t/an N-uree. Instalaţia de amoniac este construită de societatea Fish Engineering din Houston şi utilizează tehnologia Haldor Topsoe. Societatea estimează că preţul produselor obţinute va fi competitiv cu cel al materialelor importate.

Nitrogen, nr. 140, noiemb-dec. 1982, p. 15
L. B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

În Uniunea Sovietică s-a inițiat un amplu program de dezvoltare a producției de metanol în vederea utilizării lui ca adaos la benzină, și pentru export. În vederea realizării acestui program, în U.R.S.S. s-a înființat un organism special — Soiuz metanol — care va urmări realizarea de noi capacități de obținere a metanolului din gaze naturale și din cărbuni și se va ocupa de valorificarea metanolului, sub formă de carburant în amestec cu hidrocarburi, și cu fabricarea de derivați ai acestuia. Noile instalații de metanol vor fi amplasate în apropierea zăcămintelor de materii prime din Siberia, Astrahan, din nordul Uralilor, precum și din alte regiuni ale țării.

Instalațiile de metanol din gaze naturale ce se vor construi în viitorul apropiat vor avea capacități variind între 2 500 și 3 000 t/zi metanol, fiecare. În prezent, cu ajutorul companiei David Mac Kee, se construiesc două instalații de metanol de cîte 2500 t/zi fiecare, amplasate la Tomsk și la Gubacha. Uniunea Sovietică este o importantă exportatoare de metanol de mai mulți ani. Astfel, în anul 1981 exportul de metanol al Uniunii Sovietice a atins 290 000 t din care 78 000 t a fost importat de R. F. Germania, 62 000 t de Cehoslovacia și 40 000 t de Ungaria.

În cadrul contractelor de compensare încheiate cu unele firme vest-europene, Uniunea Sovietică va exporta, începînd din anul 1983, o cantitate suplimentară de metanol, de circa 515 000 t, din care companiile ICI-Klöckner vor prelua, în anii 1983 și 1984, între 300 000 și 360 000 t/an, Montedison 45 000 t/an, Hoechst 30 000 t/an, Rhône-Poulenc 40 000 t/an și Brenntag 40 000 t/an.

Prețul de livrare al metanolului a fost de 175 $/t în trimestrul III 1982 și respectiv 140 $/t în trimestrul IV 1982, în condiții f.o.b.

Pe plan intern, se prevede o amplă utilizare a metanolului. Printre noile proiecte de valorificare a acestuia se întrevede realizarea unei instalații de proteine monocelulare de 100 000 t/an, o instalație de acid acetic de 200 000 t/an, precum și realizarea unor capacități de producție de un milion t/an pentru obținerea metil-*terț*-butileterului. De altfel, pentru realizarea acestui din urmă produs, compania Petrotex a livrat documentația necesară pentru construirea unei instalații de 80 000 t/an în Cehoslovacia, a unei instalații de 60 000 t/an în Ungaria iar compania Chemische Werke Hülls pentru construirea unei instalații de 80 000 t/an în Bulgaria.

Industria chimică a Uniunii Sovietice are în prezent o pondere de 7% din producția totală industrială a acestei țări și a realizat, în cincinalul 1976—1980, un indice mediu de creștere de 31%. În actualul plan cincinal, indicele mediu de creștere al industriei chimice sovietice se prevede a atinge 33 %.

În ultimii ani, în Uniunea Sovietică s-au pus la punct numeroase noi procedee, atît în domeniul tehnologiei membranelor, a proceselor fără deșeuri, a proceselor continue pentru obținerea materialelor plastice cît și pentru obținerea de noi tipuri de lacuri și vopsele. În domeniul fibrelor chimice s-au pus la punct noi tehnologii pentru obținerea de fibre și fire cu structură moleculară regulată și s-au realizat peste 200 de tipuri noi de polimeri. Prin realizarea și dezvoltarea, în continuare, a marilor combinate axate pe producția de polimeri de la Tomsk, Omsk, Sevcenko și Budienîi, producția de materiale plastice a Uniunii Sovietice va atinge, în anul 1985, 6,5 mil. t.

Prin introducerea fibrelor chimice în industria textilă sovietică, în ultimii 5 ani s-au economisit 440 000 t materii prime naturale și respectiv 660 000 000 ruble, în costuri. În prezent, în Uniunea Sovietică se pune la punct un procedeu pentru obținerea fibrelor de carbon, care sînt rezistente pînă la temperaturi de 2 500°C.

Producția de îngrășăminte minerale continuă să se dezvolte, de asemenea într-un ritm rapid. În ultimii zece ani, livrările de îngrășăminte minerale către agricultură au crescut de la 19,2 kg/ha, în anul 1970, la 34,4 kg/ha, în 1980. În anul 1985, industria chimică va livra agriculturii 26,5 mil. t de îngrășăminte chimice, în care se includ și 1,2 mil. t amoniac.

De asemenea, se prevede și o creștere a livrărilor de adaosuri furajere la 950 000 t în 1985, și, respectiv, la 1,2 mil. t, în 1990.

În anul 1990, producția de îngrășăminte chimice concentrate și complexe va reprezenta 90% din volumul total al producției de îngrășăminte, iar începînd din anul 1985, întreaga producție de îngrășăminte, cu excepția făinei de fosforite, se va livra granulată.

Dezvoltarea în continuare a industriei chimice sovietice, pe baza unor tehnologii moderne, urmează să se facă, în cadrul actualului plan cincinal, în paralel cu modernizarea unităților existente și cu completarea acestora cu instalații pentru îmbunătățirea mijloacelor de protecție a mediului înconjurător. În cadrul acestui amplu program, peste 100 de instalații vechi vor fi dezafectate și alte 120 de instalații, reconstruite. Pentru purificarea gazelor reziduale, se vor construi noi instalații la combinatele de fibre chimice de la Klin, Balakovo, Kalinin, precum și la Uzinele de sodă de la Sterlitamak și Berizniki.

R. P. BULGARIA

Industria chimică bulgară a cunoscut un indice mediu de creștere de 52,9% în perioada 1976—1980, ponderea industriei chimice reprezentînd, în 1982, 17% din producția totală industrială a acestei țări.

În anul 1980, producția de îngrășăminte chimice a depășit un milion de tone substanțe nutritive, cea de materiale plastice 250 000 t, cea de fibre chimice 100 000 t iar cea de lacuri și vopsele 63 000 t.

În anul 1985, producția industriei chimice bulgare va fi cu 50% mai mare decît în anul 1980, indicele mediu anual de creștere fiind de peste 7,5%. Principalele direcții de dezvoltare sînt industria de medicamente, industria cosmetică, industria de prelucrare a materialelor plastice și a cauciucului, precum și industria produselor chimice de mic tonaj.

Producția de îngrășăminte cu azot va crește cu 60%, iar producția de acid sulfuric și de îngrășăminte fosfatice se va dubla.

Producția industriei petrochimice va spori cu 27%, atît prin mărirea capacităților de producție existente, cît și prin realizarea de noi capacități. Astfel, actuala instalație de etilenă de la Burgas, de 80 000 t/an, va fi înlocuită cu o instalație de 150 000 t/an etilenă, iar cea de 250 000 t/an, amplasată pe aceeași platformă, va fi mărită la 300 000 t/an, prin înlocuirea actualului cuptor de piroliză cu un nou cuptor.

R. P. CHINEZĂ

În R. P. Chineză, industria de îngrășăminte fosfatice s-a dezvoltat în ultimii ani într-un ritm foarte susținut, pe baza unui amplu program, ținînd seama, pe de o parte, de uriașele zăcăminte de roci fosfatice, de pirite și de alte materii prime, precum și de nevoile agriculturii în ceea ce privește îngrășămintele fosfatice, pe de altă parte. Ca urmare a eforturilor făcute, producția de îngrășăminte fosfatice a crescut de la 22 000 t P_2O_5, în anul 1957, la 193 000 t, în 1960; la 688 000 t, în 1965; la 907 000 t, în 1970; la 1 331 000 t în 1975 și, respectiv, la 2 130 000 t P_2O_5, în anul 1980.

În anul 1980, industria de îngrășăminte fosfatice din China a consumat din producția proprie 10 726 000 t roci fosfatice și a importat 550 000 t roci fosfatice, respectiv circa 5% din consumul total.

Producția de îngrășăminte fosfatice se realizează, în prezent, în China, în peste 700 de instalații, ce pot fi grupate în 3 categorii, și anume:

— instalații mari (cu o producție de peste 20 000 t/an P_2O_5);
— instalații mijlocii (cu o producție de 100 000—200 000 t/an P_2O_5);
— instalații mici (cu o producție de 10 000—50 000 t/an P_2O_5);

Instalațiile ce se realizează prin planul de stat sînt instalații mari, a căror producție este, de asemenea, distribuită planificat.

Instalațiile mici și mijlocii sînt realizate de autoritățile regionale sau municipale și au menirea să satisfacă nevoile locale

de îngrăşăminte fosfatice, acestea asigurînd circa 90% din întreaga producţie de îngrăşăminte fosfatice a ţării;
În anul 1978, a fost iniţiat un program de reorganizare a întreprinderilor mici şi mijlocii, în vederea modernizării acestora şi a sporirii capacităţilor lor de producţie. Rezultatele acestei foarte ample acţiuni s-au reflectat în faptul că, în anul 1980, producţia de îngrăşăminte fosfatice a crescut cu 64% faţă de anul 1978.
Principalele tipuri de îngrăşăminte fosfatice ce se realizează în China sînt superfosfatul (circa 70% din întreaga producţie) şi fosfatul de calciu şi magneziu (circa 24% din producţie). Superfosfatul este realizat prin procedee convenţionale, constînd din atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric, urmat de maturarea masei de reacţie. Superfosfatul astfel obţinut conţine circa 14% P_2O_5, dacă se foloseşte ca materie primă roca fosfatică brută.
Fosfatul de calciu şi magneziu foloseşte ca materie primă fosfaţi naturali, cu un conţinut mediu sau redus de P_2O_5, neindicaţi a fi utilizaţi la fabricarea superfosfatului, datorită conţinutului ridicat al rocilor în calciu şi magneziu. Îngrăşămîntul acesta este utilizat cu rezultate bune în solurile acide sau în cele lipsite de magneziu, din sudul Chinei. El se obţine în cuptoare, prin încălzirea unui amestec de roci fosfatice cocs şi dolomită. Topitura de fosfat de magneziu şi calciu rezultată este descărcată din cuptoare, răcită cu apă şi apoi măcinată, sub formă de pulbere.
Din anul 1975, s-a iniţiat un amplu proces de cercetare pentru utilizarea la fabricarea acestui îngrăşămînt a cuptoarelor de tip ciclon, care folosesc cărbunele, sub formă de pulberi, cu valorificarea căldurii, sub formă de aburi, în centrale termoelectrice. Pentru dezvoltarea, în perspectivă, a agriculturii chineze, industria de îngrăşăminte fosfatice va cunoaşte, în această ţară, o nouă şi importantă etapă de dezvoltare. În cadrul amplului program elaborat pentru realizarea acestui obiectiv, se prevede dezvoltarea exploatării carierelor şi minelor de fosfaţi şi dotarea acestora cu instalaţii menite să ridice conţinutul în P_2O_5 al rocilor fosfatice şi să asigure o producţie de fosfaţi lipsiţi de impurităţi şi de o calitate constantă.
Pe linia fabricaţiei de îngrăşăminte fosfatice, se prevede realizarea unor noi instalaţii cu capacităţi de producţie mari, pentru obţinerea fosfatului de amoniu, a sulfatului concentrat şi a nitrofosfatului. Noile instalaţii vor fi amplasate în imediata apropiere a zăcămintelor de fosfaţi, astfel ca să se realizeze o producţie de îngrăşăminte concentrate şi complexe cu costuri minime.
R. P. Chineză deţine importante zăcăminte de sulf, pirite, precum şi de sulfuri ale metalelor neferoase, care permit o extindere importantă a producţiei de acid sulfuric şi, ca urmare, a celei de acid fosforic. În regiunile bogate în gaze naturale şi în zăcăminte de cărbuni, se va dezvolta producţia de nitrofosfaţi, iar în regiunile în care există mari disponibilităţi energetice, realizate cu ajutorul hidrocentralelor, se va extinde producţia de fosfor elementar.

Phosph-Potas. 120/1982, ECN 1050/1982

M.L.

R. P. UNGARĂ

În Ungaria, în actualul plan cincinal se construieşte o instalaţie de polipropilenă cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an destinată fabricaţiei de fibre, precum şi o instalaţie de polietilenă de medie presiune, cu o capacitate de producţie de 120 000 t/an.
În Bulgaria, în anul 1981, la Burgas, a fost pusă în funcţiune prima instalaţie de polipropilenă, cu o capacitate de producţie de 80 000 t/an.
De asemenea, pe aceeaşi platformă au fost puse în funcţiune instalaţii noi pentru obţinerea etilenei, a acetaldehidei, a polietilenei de înaltă presiune, a etilenoxidului şi a glicolului.
În Cehoslovacia s-au pus în funcţiune două instalaţii pentru obţinerea polipropilenei, cu o capacitate de producţie de cîte 30 000 t/an fiecare, şi se dezvoltă capacităţile de producţie existente pentru obţinerea polistirenului.
În R. P. Ungară, industria chimică a cunoscut, în ultimii ani, o continuă dezvoltare, situaţie în care, ponderea producţiei acesteia în producţia totală industrială a atins, în anul 1981, 17% faţă de numai 5%, în anul 1936.
Dezvoltarea industriei chimice din Ungaria a început într-un ritm susţinut, în prima jumătate a anilor '60, prin dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte, producţia acestora crescînd de atunci de peste 20 de ori. Prin dezvoltarea producţiei, necesarul intern de îngrăşăminte cu azot este în întregime acoperit, iar cel de îngrăşăminte fosfatice în proporţie de 50%.
În anul 1975 a fost pusă în funcţiune prima instalaţie de piroliză a benzinei cu o capacitate de producţie de 250 000 t/an etilenă. În anul 1981, producţia totală de produse petrochimice, a atins 340 000 t. Ele sînt folosite la fabricarea policlorurii de vinil, a polietilenei de înaltă densitate, a polipropilenei etc. Totodată s-a dezvoltat şi industria de prelucrare a materialelor plastice, în perioada 1976—1980 capacitatea de producţie a acesteia crescînd cu 50%, fapt ce a permis, nu numai acoperirea consumului intern, ci şi exportul de astfel de produse.
Un alt domeniu al industriei petrochimice ce a cunoscut o importantă dezvoltare este cel al producţiei de hidrocarburi aromatice, care a atins 250 000 t/an.
Producţia de antidăunători s-a dezvoltat, de asemenea rapid, acoperind circa 55% din necesarul intern. O puternică dezvoltare a cunoscut şi industria de medicamente, care ocupă un rol important în exportul de produse. Din punct de vedere al volumului total al exportului, industria de medicamente ungare se situează, în exportul mondial de medicamente, pe locul 6 sau 7, dar din punct de vedere al exportului pe cap de locuitor, ea ocupă locul al doilea în lume, după Elveţia.
În ceea ce priveşte industria de prelucrare a cauciucului, ea s-a dezvoltat şi specializat, în ultimii ani, pe anvelope, furtunuri şi articole de camping.
Pe ansamblu, industria chimică din Ungaria acoperă în prezent circa 75% din necesarul intern de produse chimice şi asigură un export ce reprezintă circa 20% din volumul total al producţiei, principalele grupe de produse ce se exportă fiind medicamentele, articole tehnice din cauciuc şi materiale plastice, olefine, hidrocarburi aromatice, şi îngrăşăminte cu azot.
În tabelul de mai jos se indică, la principalele produse chimice, volumul producţiei, în mii t, în anii 1975 şi 1980.

	1975	1980
Îngrăşăminte (100% subst. activă)	750	1045
Acid sulfuric	630	590
Materiale plastice, din care:	124	328
— policlorură de vinil	40	173
— polietilenă	36	53
Sodă	91	53
Fibre chimice	20	29
din care fibre sintetice	11	20
Antidăunători (100% subst. activă)	16	28
Anvelope (mii bucăţi)		
— pentru camioane şi tractoare	591	802
— pentru turisme	118	24

În actualul plan cincinal, principalele subramuri ale industriei chimice, care vor cunoaşte o dezvoltare importantă, sînt petrochimia, industria de medicamente, industria de antidăunători şi cea a produselor intermediare. În domeniul petrochimiei, în actualul plan cincinal se prevede punerea în funcţiune a unei instalaţii de polipropilenă, de 40 000 t/an precum şi a unei instalaţii de cracare catalitică. În paralel, se va dezvolta industria de prelucrare a materialelor plastice, în special în domeniul produselor expandate, a conductelor, a ambalajelor şi a articolelor sanitare. În ceea ce priveşte industria de medicamente, producţia acesteia urmează să crească cu 50%, în 1985, faţă de anul 1980. În aceeaşi perioadă, se vor obţine creşteri importante de producţie şi în industria antidăunătorilor (100%) şi a produselor intermediare (200%).
Pînă în anul 1985, se va construi şi pune în funcţiune o nouă instalaţie de erbicide şi se vor dezvolta, în paralel, capacităţile de producţie existente. În ceea ce priveşte producţia de îngrăşăminte chimice, ea se va menţine, pînă la sfîrşitul actualului plan cincinal, la nivelul actual, mici creşteri fiind prevăzute la superfosfat, calcamonsalpetru şi uree. În industria de prelucrare a cauciucului, se prevăd noi creşteri de capacităţi la anvelopele pentru autobuze şi tractoare, precum şi la producţia de furtunuri.
Indici de creştere a producţiei, ce se situează sub indicele mediu de dezvoltare al industriei chimice, se prevăd pentru industria de lacuri şi vopsele, pentru detergenţi şi pentru industria cosmetică.

Chem. Tehn. 4/1982

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Comparaţia valorilor căldurilor de cristalizare a unor săruri de potasiu la temperatura de 298,15 K, calculate pe baza rezultatelor încercărilor experimentale. Valorile căldurilor de cristalizare a unor săruri de potasiu, obţinute din corelaţia dintre concentraţia soluţiilor şi căldurile de solubilizare a sărurilor respective, au fost comparate cu valorile calculate pe baza determinării variaţiei temperaturii în funcţie de solubilitate. S-au cercetat următoarele săruri: KF, $KF \cdot 2H_2O$, KCl, KBr, KI, KCSN, $KMnO_4$, KNO_3, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, $KClO_3$, $KBrO_3$, KIO_3, KH_2PO_4, $KOH \cdot H_2O$, K_2SO_4, $K_2S_2O_3$, K_2CrO_4 Pe baza datelor din literatură şi experimentale, se indică metodele optime de determinare a căldurilor de cristalizare pentru diferite săruri de potasiu.

KOLARIK, S., PEKAREK, V. şi VACEK, V., Chem. Prüm., **32(58)**, nr. 10. oct. 1982, p. 516—521.

G.G.

Rolul forţelor electrochimice în adsorbţia agenţilor activi de suprafaţă. Adsorbţia agenţilor activi pe suprafeţe solide este deosebit de importantă în multe procese industriale cum ar fi îmbogăţirea minereurilor (flotaţia), detergenţa şi recuperarea petrolului din rezervoare. În toate aceste aplicaţii este necesară cunoaşterea mecanismului de adsorbţie în scopul de a evalua performanţele procesului. În astfel de cazuri, proprietăţile electrice ale interfeţei au un rol semnificativ în determinarea configuraţiei moleculare, prin aceasta afectînd densitatea de adsorbţie. Lucrarea face o recenzie a teoriilor asupra naturii forţelor electrochimice care acţionează la interfaţa solid/lichid şi rolului lor în influenţarea fenomenului de adsorbţie. Cele mai multe studii în această direcţie emit ipoteza că adsorbţia agenţilor activi pe suprafeţe minerale se datorează atracţiei coulombiene între ionii de semn contrar din soluţie şi sarcinile de pe suprafaţa solidă şi adsorbţie specifice a ionilor datorită interacţiunii forţelor chimice care conduc la legături covalente, de hidrogen, etc.

KARMAKAR, G. P. şi PANDEY, B. P., J. Scient, Ind. Res., **41**, nr. 8, iulie 1982, p. 425—430

T.S.

Interacţiunea substanţelor superficial-active cu polimeri, în soluţie apoasă, 2. Studii potenţiometrice. S-a studiat formarea complecşilor polimerilor (alcooli polivinilici, polivinilpirolidonă şi polietilenoxid) cu dodecilsulfatul de sodiu, prin metoda potenţiometrică, cu electrozi de sticlă ion-selectivi la Au/Hg/Hg_1DS şi sodiu. Din analiza curbelor reprezentînd concentraţia de complex în raport cu concentraţia tensidei la echilibru, autorii au tras concluzia, că substanţa superficial-activă formează sub formă de agregate, complecşi cu polimerii. Cantitatea de substanţă superficial-activă complexată cu polimerul creşte cu concentraţia de echilibru a substanţei superficial-active, pînă la atingerea concentraţiei critice de micelii. Numărul de agregare a substanţei superficial-active în complex este mai mic decît cel al miceliilor şi creşte cu tăria ionică a soluţiei. Variaţia energiei libere Gibbs standard de transfer al ionilor de substanţă superficial-activă din soluţie în complex are aceeaşi valoare între limitele de $\pm 0{,}15$ kT, pentru polimerii studiaţi.

GILÁNYI, T. şi WOLFRAM, E., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 9, sept. 1982, p. 404—410.

A.W.

Determinarea suprafeţelor specifice mici ale compuşilor minerali şi oxizilor prin cromatografie gaz-solid. Cromatografia gaz-solid constituie o metodă pentru măsurarea suprafeţelor specifice ale particulelor minerale neporoase sau ale oxizilor în domeniul 0,005 la 0,5 m^2, cu o precizie de $\pm 10\%$. Experimentele au fost efectuate folosind ca substanţă adsorbită mezitilenul. Determinări anterioare pe particule de sticlă avînd geometrii bine definite ale suprafeţei au arătat că acesta ocupă o suprafaţă de 71 ± 5 $Å^2$/moleculă pe suprafeţe de silice. Valorile mici ale parametrului C, care se obţin prin introducerea volumului de retenţie în ecuaţia BET, sugerează că aria ocupată de molecula de mezitilen poate fi afectată de natura suprafeţei pe care se adsoarbe. Efecte de interferenţă apar în prezenţa hidrocarburilor.

TREMAINE, P. R., WIKJORD, A. G. şi LeBLANC, J. L., Can. J. Chem. **60**, nr. 22, 15 noiem. 1982, p. 2859—2862.

T.S.

Studiul cărbunilor activi industriali prin metoda difracţiei razelor X. S-a studiat difracţia razelor X de către cărbunii activaţi chimic, respectiv cu abur, şi de negrul de fum, în aranjament de transmisie. Funcţiile de distribuţie radială calculate din datele experimentale arată, că majoritatea atomilor de carbon în probele activate chimic au o configuraţie sp^3, caracteristică sistemelor de cicluri tensionate. Activarea cu abur produce o mică cantitate de grafit cristalin. Majoritatea atomilor de carbon în negrul de fum sînt în starea hibridă sp^3, probabil datorită prezenţei atomilor contaminanţi în cantităţi apreciabile, deşi nu se poate detecta grafit cristalin.

SÁNDOR, G., BODNÁR, J., HAJDU, F. şi NAGY, L. GY., Magy. Kém Folyóirat, **88**, nr. 9, sept. 1982, p. 417—419.

A.W.

Modificarea limitelor de explozie a hidrocarburilor saturate cu gaze inerte. Studiul schimbării domeniilor de explozie a metanului, etanului, propanului şi butanului s-a făcut în prezenţa azotului, argonului, dioxidului de carbon şi vaporilor de apă. Pentru fiecare sistem hidrocarbură—oxigen—gaz inert au fost stabilite limitele concentraţiilor de explozie. Dintre amestecurile studiate etanul prezintă cele mai mari riscuri de explozie, iar metanul cele mai mici, indiferent de inertul utilizat. Această comportare este atribuită mecanismului radicalic al reacţiilor care au loc în timpul producerii exploziei. Efectul inerţiilor de reducere a riscului de explozie, apreciată prin concentraţia maximă de oxigen admisă, scade în ordinea: CO_2, abur, N_2, Ar. Deşi, avînd în vedere costul şi accesibilitatea, aburul prezintă cele mai mari avantaje, posibilitatea acumulării în timpul curgerii a electricităţii statice care determină producerea de scîntei, nu permite utilizarea sa practică. De asemenea CO_2 nu este folosit drept gaz inert datorită efectului termic la destindere şi a favorizării în anumite condiţii a combustiei pe seama oxigenului conţinut. Astfel, sînt preferate gaze mai scumpe şi cu efecte inerte mai reduse.

KUN-SZABO, T., GARDOS, Gy., PECHY, L., KOVACS, M. şi FARAGO, M., Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 2, 1982, p. 129—136.

T.S.

Aspecte fizico-chimice la separarea de materie cu solvenţi selectivi. Articolul tratează principalele probleme fizico-chimice legate de procesele de separare extractivă, respectiv extractivo-distilativă. În introducere se prezintă caracteristicile binare utilizate în general pentru abordarea cantitativă a efectelor de separare. Se discută posibilităţile de influenţare a acestor mărimi prin adăugarea unor solvenţi selectivi, mai ales în cazul unor amestecuri de hidrocarburi. Eficacitatea selectivă a numeroase lichide organice polare poate fi prevăzută doar calitativ prin corelarea caracteristicilor separative cu parametrii independenţi ai acţiunii reciproce intermoleculare puternic orientate respectiv de cooperare. Precizările cantitative necesare pentru probleme de separare definitive pot fi făcute numai pe baza cunoaşterii exacte a echilibrelor de faze şi a funcţiilor de amestec termodinamice în domeniile de concentraţie hotărîtoare ale sistemului polinar respectiv. Sînt luate în considerare principii teoretice (Kirkwood, Flory-Abe etc.) şi procedee semiempirice pentru determinarea unor asemenea date (coeficienţi de activitate, coeficienţi de activitate la interfeţe, entalpii libere în exces); utilizarea lor este cuplata parţial cu date experimentale netermodinamice (constante

dielectrice, vîscozitate, densitate etc.). Se indică căile de modelare matematică aproximativă sau predictivă a datelor de echilibre de fază şi de funcţii de exces în sisteme multicomponente de hidrocarburi şi solvenţi selectivi, cu luarea în considerare a noilor abordări (modele RMW şi UNIOUAC, metodele UNIFAC, respectiv SUPERFAC, criterii de stabilitate. Aplicabilitatea algoritmilor corespunzători se demonstrează prin exemplul unor combinaţii de sisteme relevatoare pentru practică.

BITTRICH, H. J., Z. Chem. **22**, nr. 10, oct. 1982, pl 368—376.

A. W.

Cinetica biodegradării 2,4-diclorfenolului într-un reactor cu agitare continuă. Fenolii cloruraţi, ca şi alte aromatice clorurate, pot cauza contaminări persistente ale apelor din cauza toxicităţii lor pentru microorganisme şi deci dificultăţilor la biodegradare. Un membru tipic al acestei clase, 2,4-diclorfenolul (DCP), a fost biooxidat dar nu se cunosc studii cu privire la cinetica reacţiei. Rezultatul studiului autorului se referă la o comparaţie între comportarea DCP ca singură sursă de carbon şi comportarea lui cînd se găseşte în amestec cu alte substraturi mai uşor degradabile. În acest scop, o soluţie conţinînd DCP şi substanţe nutritive au fost introduse într-un reactor cu amestecare completă, cu reciclare şi spălare controlată a nămolului activat. Temperatura a fost de 20°C. Experienţele au fost efectuate la concentraţia constantă de influent de 156 mg/l. Stoichiometria biodegradării a fost investigată analizînd ionii clorură în efluent. Ei au fost găsiţi în cantităţi corespunzînd la circa 94% din conţinutul de clor din porţiunea degradată de DCP. Se consideră că biooxidarea, după un atac iniţial, are loc mai mult lent, în mare măsură după mineralizare. Biodegradarea la DCP urmează o cinetică de tip Monod la concentraţii de 50— 121 mg/l în reactor. Viteza a fost mai mică decît cea găsită anterior pentru biooxidarea de DCP în prezenţa unei cantităţi echimoleculare de fenol în produsul de alimentare. Se conclude că DCP este un substrat mai puţin uşor degradabil decît fenolul.

BELTRAME, P., BELTRAME, P. L. şi CARNITI, P., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 9 sept. 1982, p. 545—549.

E.B.

Cinetica izomerizării şi hidrocracării simultane a izomerilor hexanului. Reacţia de izomerizare a *n*-hexanului însoţită de hidrocracare a fost studiată într-un microreactor izoterm, cu pat fix de catalizator Pt-Ni / Al_2O_3— SiO_2, la presiune atmosferică, în domeniul de temperatură 543— 583 K şi viteze spaţiale de 19,11— — 57,33 g.h/mol. Pentru descrierea reacţiei de izomerizare s-a utilizat ecuaţia de viteză Hougen-Watson. În urma analizei diverselor modele cinetice s-a stabilit că desorbţia izohexenei este treapta determinantă de viteză. Pe baza rezultatelor obţinute s-au calculat constantele de echilibru ale dehidrogenării *n*-hexanului. Parametrii cinetici ai ecuaţiei de viteză considerată (constantele de viteză ale reacţiei, coeficienţii stoichiometrici şi constantele de echilibru ale reacţiilor ce au loc pe suprafaţa catalizatorului) au fost estimaţi folosind funcţii obiectiv nelineare construite prin metoda celor mai mici pătrate, pentru diferite variabile.

KRAMARZ, J. şi WOLFF, A., Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 2, 1982, p.203— 214.

T. S.

Cinetica polimerizării prin radicali. 39. Studiul polimerizării în solvenţi a butil-acrilatului şi a metil-acrilatului. S-a studiat polimerizarea în benzen, la 50°C a metil- şi butil-acrilatului. Prin metoda de inhibare s-a determinat constanta vitezei de iniţiere, care în ambele sisteme s-a dovedit a fi o constantă independentă de compoziţia amestecului de reacţie. Studiind viteza de polimerizare în funcţie de concentraţia iniţiatorului şi a monomerului, ei au stabilit, că ordinul iniţiatorului este 0,5, în concordanţă cu valoarea teoretică, dar ordinul monomerului este mai mare decît valoarea 1 teoretică, în cazul ambilor monomeri. Efectul de solvent constatat nu poate fi interpretat în cadrul teoriei difuziunii şi a complecşilor EDA, în schimb poate fi descris fără contradicţii pe baza teoriei radicalului fierbinte.

KASZAS, G., FÖLDES-BEREZSNICH, T. şi TÜDÖS, F., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 8, aug. 1982, p. 358—363.

A. W.

Mecanismul sintezei catalizate a hidrocarburilor. Proprietatea cea mai evidentă a procesului Fischer-Tropsch este formarea unor catene lungi după un model regulat. Ca şi la cataliza de polimerizare se pot deosebi reacţii de iniţiere, de propagare şi de întrerupere a catenelor. Catalizatorul Fischer-Tropsch se deosebeşte, însă, de alţi catalizatori de polimerizare prin faptul că produce in situ propriul lui monomer. Un alt aspect special al catalizei Fischer-Tropsch este faptul că potenţialul de oxidare efectiv al fazei gazoase, indicat de raportul H_2/H_2O, depinde de conversie. Recent s-a dedus că la sinteza de hidrocarburi peste catalizatori metalici, în atmosferă reducătoare, adsorbţia disociativă a CO este de deosebită importanţă. Pe suprafaţa catalizatorului cele două fragmente, C_{ads} şi O_{ads}, reacţionează cu hidrogenul formînd $CH_{x,ads}$ şi H_2O. Primul din fragmente, $CH_{x,ads}$, poate fi hidrogenat la metan sau poate fi încorporat într-o catenă. Se consideră practic unanim că încorporarea *cis* a unei grupe CH_x într-o legătură metal-alchil descrie adecvat lungirea catenei. Există indicaţii că $x = 2$, adică este încorporată o grupă carbenică. Studiindu-se problema cît de mare este gradul de acoperire a suprafeţei catalizatorului cu produse intermediare, s-a ajuns la concluzia că predomină CO_{ads} şi că numai o mică parte din atomii de la suprafaţă sînt purtători de grupe alchil în creştere. Repartiţia lungimii catenelor corespund statisticii Schulz-Flory.

SACHLER, W. M. H., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 10, oct. 1982, p. 901—907.

E. B.

Izomerizarea olefinelor pe catalizator de ZrO_2, 2. Studiul centrilor activi în izomerizarea legăturii duble. Autorii au studiat activitatea catalitică manifestată de ZrO_2 în izomerizarea olefinelor şi centrii săi superficiali de acid-bază, în funcţie de temperatura de calcinare. Cu creşterea temperaturii de calcinare, creşte aciditatea determinată cu piridină, în timp ce activitatea catalitică prezintă un maxim la temperatura de preparare de 700°C. Pe baza experienţelor de otrăvire şi de promovare efectuate cu piridină, CO_2, H_2O şi CCl_4, a măsurătorilor cinetice, precum şi a studiilor făcute pe catalizatori cu suprafaţa deuteriată, autorii au propus un mecanism de reacţie. Reacţia decurge probabil pe centri-dublet de acid-bază Lewis, după un mecanism intramolecular, etapa determinantă de viteză fiind reacţia de suprafaţă.

TOLVAJ-NÉMETH, K., HALÁSZ, I., GÁTI, Gy. şi BILLES, F., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 8, aug. 1982, p. 349—358.

A.W.

Fotocatalizatorul MoO_3/SiO_2. Se prezintă rezultatele studiului activităţii unui catalizator de oxid de molibden pe silice, în reacţia de oxidare fotocatalitică a ciclohexanului cu oxigen. În timpul reacţiei se constată recristalizarea pe suprafaţa catalizatorului a speciilor fotocatalitic active, comportare similară celei a catalizatorului de pentaoxid de vanadiu pe silice. Aceasta este confirmată de analiza prin spectroscopie de reflexie difuză a suprafeţei catalizatorului înainte şi după reacţie. Pe baza rezultatelor experimentale se deduce că pe suprafaţa catalizatorului există două tipuri de specii: cationi Mo^{6+} coordinaţi tetraedric, activi, izolaţi şi ocupînd poziţii fixe pe suprafaţă în timpul reacţiei şi cationi Mo^{6+} coordinaţi octaedric, legaţi sub formă de specii polimerice, care pot migra în condiţiile de reacţie. Această migrare duce la fixarea şi aglomerarea speciilor octaedrice şi la posibilitatea creării de punţi Mo— O— Mo între o specie tetraedrică şi una octaedrică. Datorită acestei încorporări, majoritatea speciilor tetraedrice îşi păstrează coordinarea dar îşi pierd activitatea fotocatalitică.

MAHAY, A. şi KALIAGUINE, S., Can. J. Chem., **60**, nr. 21, 1 noiem. 1982, p. 2719—2724.

T. S.

Regenerarea catalizatorului de conversie a oxidului de carbon. În instalațiile de sinteză a amoniacului, îndepărtarea urmelor de CO din gazul de sinteză se face prin metanizare cu hidrogen. Activitatea catalizatorilor pe bază de Cu, Zn, Al și oxid de crom utilizați în acest proces scade cu timpul datorită otrăvirii cu compuși de sulf și clor. depunerii de substanțe solide care blochează suprafața și reducerii suprafeței active. Astfel, rezistența mecanică și la frecare scad de 10—20 ori. De asemenea suprafața specifică scade prin reducerea drastică a fracției de pori cu raza sub 30 nm. Regenerarea s-a făcut prin oxidarea catalizatorului în curent de azot, care conține 1% oxigen, și vapori de apă, la temperaturi de 450—570 K, spălarea cu apă pentru îndepărtarea clorului și apoi reducerea catalizatorului. Conținutul de clor și sulf în catalizatorul regenerat scade sub limita de detecție, însă structura catalizatorului regenerat diferă de cea inițială. Activitatea catalizatorului crește prin regenerare fără a putea reduce conținutul de CO sub 0,5%. Menținerea nivelului impus al concentrației de CO (0,2—0,3%) se poate realiza dacă gazul de alimentare conține 2,0—2,5% CO.

KALDI, P., SCHOLTZ, J. și KOVACS, J., Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 1, 1982, p. 9—14.

T. S.

CHIMIE ANALITICĂ

Proprietățile de reactiv de extracție ale N-(0,0-diizopropiltiofosforil)-tiobenzamidei. S-au cercetat proprietățile de complexare și de extracție față de ionii metalici ale N-(0,0-diizopropiltiofosforil)-tiobenzamidei (PTB). S-au determinat compozițiile chimice și stabilitatea complecșilor formați de PTB cu ionii Cu^{2+}, Hg^{2+} și Ag^{+}. Prin metoda spectroscopiei în infraroșu s-a stabilit că PTB formează compuși de coordinație cu ionii metalici prin intermediul grupelor P = S și C = S. Se descrie metoda de analiză pentru ionii Cu^{2+} în prezență de Fe^{3+} cu ajutorul PTB.

TOROPOVA, V. F., LAZAREVA, G. A., BATÎRȘINA, F. M. și ZIMIN, M. G., J. Analit. Him., **37**, nr. 10, oct. 1982, p. 1739—1743.

G. G.

Determinarea cuprului prin extracție și fotometrare sub formă de asociați ionici ai complecșilor de cupru cu albastru de bromfenol. S-a stabilit că complecșii cuprului (I) cu azometinele chinolin-2-aldehidei și cu analogii 2,2-dichinolilului formează cu albastrul de bromfenol asociați ionici, care se pot extrage practic cantitativ cu un amestec de cloroform—alcool izoamilic. În extractul organic, cuprul(I) se determină prin fotocolorimetrare, maximum de absorbție fiind situat la 421 nm.

ADAMOVICI, L. P. și ȘAPOVALOV, S. A., J. Analit. Him., **37**, nr. 10, oct. 1982, p. 1782—1784.

G. G.

Determinarea diferențială rapidă a unui amestec de hidrazină și hidroxilamină prin titrare potențiometrică cu un electrod ion-selectiv de iodură. În continuarea lucrărilor lor, autorii raportează determinarea concentrațiilor unui amestec de hidrazină și hidroxilamină în amestecuri, folosind un echipament de titrator potențiometric automat cu electrod ion-selectiv de iodură și un *p*H-metru. Rezultate bune au fost obținute cînd în soluția probei se adaugă acid azotic, care descompune hidroxilamina. Metoda constă în două titrări: se titrează o parte alicvotă a soluției de probă și rezultă suma de hidrazină și hidroxilamină; o altă parte alicvotă este tratată cu acid azotic, după care urmează titrarea pînă la punctul final și se obține concentrația în hidrazină. Determinările se fac la 5—30°C. Cel mai bun rezultat, cu eroarea relativă și devierea relativă standard mai puțin de 0,7% fiecare, se obține cu 0,5 mmol/dm³ de sulfat de hidrazină și de sulfat de hidroxilamină.

MOTONAKA, J., IREKA, S. și TANAKA, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 8, aug. 1982, p. 2396—2399.

E. B.

Spectrometria de emisie în plasmă de argon: metodă de determinare a urmelor de elemente. Spectrometrii de emisie în plasmă de argon cuplată inductiv au perspective să devină instrumente pentru determinarea unor elemente în cantități majore, minore sau urme în lichide și chiar probe solide. Un spectrometru de emisie în plasmă de argon cuplat simultan este format dintr-o sursă de emisie în plasmă cuplată simultan, un spectrometru și un sistem electronic care cuprinde electronica de măsurare, electronica de control al instrumentelor și un mini-computer. Față de ălte metode de determinare a elementelor în urme, spectrometria de emisie în plasmă de argon cuplată inductiv prezintă avantajele: poate determina simultan 60 de elemente într-o probă; poate determina toate elementele care pot fi determinate prin spectrometria de adsorbție atomică, precum și unele elemente care nu pot fi determinate prin metode de adsorbție atomică; limitele de detecție sînt în general în domenii inferioare ale p.p.b-ului; prezintă un sistem de analize complet automatizat; curbele de calibrare se extind pe șase ordine de mărimi de concentrare, ceea ce elimină necesitatea de diluare a probelor; pe oră se pot obține circa 1 500 valori de concentrații; nu au fost observate, în general, interferențe chimice; interferențele spectrale pot fi corectate automatic.

PAPPALARDO, G. C., STOCKTON, R. A. și IRGOLIC, K. J., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 9, sept. 1982, p. 550—557.

E. B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studii cu privire la reacția la presiune înaltă a sescvioxizilor de metale rare cu dioxid de vanadiu. Au fost studiate produsele de reacție dintre sescvioxizi de metale rare, Ln_2O_3, cu dioxid de vanadiu, VO_2, la 1 400°C și 30 sau 50 kbar. Amestecurile de reacție Ln_2O_3—VO_2 au fost 1:2, iar raportul atomic al elementului din pămîntul rar față de vanadiu a fost determinat a fi 1,0. În timpul reacției, ionii de vanadiu tetravalent sînt reduși la starea trivalentă, obținîndu-se vanadații $LnVO_3$. Pentru acești vanadați (III) s-a observat o transformare tipică pentru compuși de compoziția ABO_2, și anume o transformare de la tipul aragonit la tipul perovskit, trecînd prin structuri de vaterit sau calcit, odată cu micșorarea razei ionice a ionilor de pămînt rar. Structura cristalină a vanadaților (III) de pămînturi rare depinde de presiunea de reacție, respectiv de diferența de compresibilitate între ionii de vanadiu și de pămînt rar, ionii de vanadiu fiind mai compresibili decît ionii de pămînt rar. Au fost studiate proprietățile magnetice ale $LnVO_2$ de tip vaterit.

SHIN-IKE, T., ADACHI, G., SHIOKAWA, J., SHIMACA, M. și KOIZUMI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 7, iul. 1982, p. 2094—2096.

E. B.

Compuși ai aluminiului cu proprietăți speciale obținuți din materii prime nebauxitice indigene. În urma perfecționării procedeului de atac al materiilor prime nebauxitice cu H_2SO_4, s-au putut obține prin acest procedeu diferite modificări ale Al_2O_3 cu un înalt grad de puritate și cu anumite caracteristici fizice speciale. Schema tehnologică modificată a procedeului sulfuric de valorificare a materiilor prime nebauxitice cuprinde drept fază intermediară fundamentală obținerea sulfatului bazic de aluminiu-amoniu, care după cîteva recristalizări succesive, ajunge la un grad înalt de puritate. Sarea pură, se supune la hidroliză, urmată de calcinare într-un regim riguros controlat, în funcție de caracteristicile necesare a aluminelor speciale produse (ceramică pentru scopuri electronice, abrazivă, utilizată ca absorbant pentru gaze, alumină activă ș. a.).

MICHALOWSKI, S., KRIEGER, D., MORKOWSKA, E. și POROWSKI, J., Przem., Chem., **61**, nr. 8, aug. 1982, p. 275—282.

G. G.

Studiul absorbției metalelor nobile cu ajutorul copolimerului sulfurii de divinil cu anhidrida maleică. S-a cercetat procesul de absorbție a metalelor nobile

(Au, Pd, Pt, Os) din soluții clorhidrice și sulfurice pe copolimerul sulfurii de divinil cu anhidrida maleică. Sorbentul folosit, stabil în medii acide, se prezintă sub forma unei pulberi galbene, avînd un conținut total de sulf de 13,6%. S-a stabilit că noul agent de absorbție are o selectivitate ridicată față de Au și Pd din soluții care conțin un amestec de ioni de Au, Pd, Pt și Os. Eluarea aurului și paladiului se face cu o soluție de 3% tiouree în HCl 1n. Procesul de absorbție studiat poate fi utilizat și în scopuri analitice.

GOLENTOVSKAIA, I. P., KIRILLOV, A. I., POJIDAEV, I. N., MANȚIOVODA, G. P. și KALABINA, A. V., Izv. Vissih Ucebn. Zavedenie, Him. i Him. tehnol., **25**, nr. 10, oct. 1982, p. 1217—1220.

G. G.

Sinteza și cercetarea proprietăților lianților fosfatici modificați cu compuși ai fosforului trivalent. În decursul ultimilor ani s-a extins în diferite domenii ale tehnicii utilizarea lianților fosfatici, care se încadrează în categoria largă de polimeri anorganici. Se descrie metoda de sinteză a polimerilor fosfatici, care conțin adaosuri de cationi de Mg^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+}, Cr^{3+} și care au fost modificați prin introducerea unor compuși ai fosforului trivalent, obținîndu-se în final lianți de tipul fosfit-fosfat. Compușii obținuți prezintă bune proprietăți de liant și sînt stabili în domeniul temperaturilor cuprinse între 280 și 400°C.

JENJURIST, I. A., SIROTKIN, O. S. și KUZNEȚOV, E. V., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenie, Him i. Him. tehnol., **25**, nr. 10, oct. 1982, p. 1163—1168.

G. G.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Particularitățile de cristalizare a telururii de bismut din topituri care conțin un exces de telur. S-a studiat influența mediului de cristalizare asupra caracterului defectelor care apar în cristalele de Be_2Te_3 în creștere, precum și asupra naturii purtătorilor de sarcini și a mobilității acestora. Monocristalele de Bi_2Te_3 s-au obținut prin metoda Ceohralski, din topituri de compoziție stoichiometrică (60% at. Te + 40% at. Bi) și din topituri care conțineau un exces de telur (65% at. Te + 35% at. Bi). S-a stabilit că valoarea concentrației purtătorilor de sarcini în probele de cristale de tip *p* și de tip *n*, crescute succesiv, este proporțională cu cantitatea de telur conținută în topitura inițială și crește pe măsura măririi concentrației de Te.

GALEȚKAIA, A. D., KUTASOV, V. A., SMORÓDINA, T. A. și SOLOGUB, V. V., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R, Neorg. Materiali, **18**, nr. 11, noiem. 1982, p. 1820—1823.

G. G.

Creșterea și studiul monocristalelor de $Ca_3(VO_4)_2$. Monocristalele de ortovanadat de calciu, $Ca_3(VO_4)_2$, prezintă proprietăți seignettoelectrice la temperaturi ridicate și sînt folosite în construcția laserelor semiconductoare. S-a cercetat, prin procedeul Ceohralski, obținerea din topituri stoichiometrice de CaO și V_2O_5 (48% greut. CaO + 52% greut. V_2O_5) a unor monocristale mari, omogene din punct de vedere optic, de $Ca_3(VO_4)_2$. Cristalele, obținute la temperatura de circa 1400 K, în interval de 6—7 ore, aveau lungimi de peste 60 mm. Au fost determinate caracteristicile fizice și electronice ale monocristalelor mari de $Ca_3(VO_4)_2$.

BUZNEAKOVA, O. K., IVLEVA, L. I., KUZMINOV, I. S. și OSIKO, V. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 11, noiem. 1982, p. 1875—1878.

G. G.

CHIMIE ORGANICĂ

Fotocicloadiția fenantridinelor 6-substituite la olefine bogate în electroni. Fenantridina, care este izoelectronică cu fenantrenul, este capabilă să fie supusă unor reacții de fotocicloadiție cu olefine, similar derivaților de fenantren. Autorii au studiat reacția de fotocicloadiție a unor fenantridine 6-substituite cu olefine bogate în electroni, ca de exemplu *trans*-anetol și fenilvinileter, în etanol. Se consideră că noua fotocicloadiție a olefinelor la fenantridine 6-substituite începe prin starea[1] (π, π^*) a fenantridinei 6-substituite, intermediar formîndu-se un exciplet singlet. Reacția este influențată de solvent și de structura olefinei.

FUTAMURA, S., OHTA, H. și KAMIYA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 7, iul. 1982, p. 2190—2194.

E. B.

Mecanismul de degradare a dietanolaminei. Dietanolamina (DEA) este frecvent utilizată în instalațiile pentru eliminarea gazelor acide (CO_2, H_2S) din hidrocarburile ușoare. Fenomenele de degradare termică sînt puse în evidență prin efectele negative ale produselor astfel formate de corodare a utilajelor și echipamentului instalației. S-a constatat că degradarea depinde de mulți parametri tehnologici — temperatură, presiune, compoziția gazului, concentrația aminei, *p*H-ul soluției și prezența ionilor metalici. În plus, dificultatea studierii acestei probleme este mărită și de multitudinea produselor organice de degradare, care sînt greu de detectat și de identificat. Studiile de laborator sînt limitate la dioxid de carbon ca un gaz acid. Intepretarea rezultatelor este calitativă și nu poate explica cantitativ degradarea. S-a constatat că, în general, degradarea este guvernată de solubilitatea CO_2 în soluția DEA, gradul de disociere a moleculelor DEA în soluție, interacțiunea dintre moleculele DEA și CO_2 și complecșii ionici. Aproape toate aceste fenomene sînt afectate de temperatură, presiune, concentrația DEA și *p*H.

MEISEN, A. și KENNARD, M. L., Hydroc. Process., **61**, nr. 10, oct. 1982, p. 105—108.

T. S.

Ioni hidrocarbură în flăcări $CH_4-C_2H_2-O_2$ bogate în combustibil. Se discută chimia ionică a flăcării metan-oxigen bogată în combustibil, la presiune atmosferică, în apropierea punctului de formare a funinginei, la care se adaugă acetilenă. Se clasifică diferitele tipuri de reacții ion-moleculă, atît pozitive cît și negative, care pot contribui la procesele de ionizare chimică și se au de asemenea în vedere efectele temperaturii, presiunii și ale raportului de echivalență (Φ) asupra acestor reacții. Înțelegerea procesului de ionizare chimică dominant furnizează explicația privind prima etapă de formare a funinginei asociată zonei de reacție a flăcării. Profilele de ioni negativi arată că în apropierea flăcării se găsesc ioni hidrocarbonați slab nesaturați, care se formează printr-un transfer de proton, urmat de o dehidrogenare progresivă. Ionii cu grad ridicat de nesaturare observați par să provină din legături electronice a doi sau trei compuși saturați, din transferuri de sarcină și din eliminarea atomilor de hidrogen. O acumulare similară de specii carbonatate în apropierea flăcării poate fl pusă în evidență și din profilele ionilor pozitivi. Se atribuie un rol major reacțiilor de transfer de proton însoțite de contribuții mai mici ale transferului de sarcini și ale condensărilor ion-moleculă. Experiențele efectuate cu adaos de acetilenă indică piroliza masivă a carburantului în apropierea zonei de reacție. Nu există dovada formării precursorilor funinginei printr-un mecanism ionic dominant în comparație cu reacțiile neutre de condensare.

GOODINGS, J. M., TANNER, S. O. și BOHME, D. K., Can. J. Chem., **60**, nr. 22, 15 noiemb. 1982, p. 2766—2776.

T. S.

Piroliza hidrocarburilor în plasmă de hidrogen și de deuteriu. 1. Reacțiile metanului. Autorul a studiat reacțiile de piroliză a metanului introdus în curent de hidrogen și deuteriu la presiunea atmosferică și de înaltă temperatură, în așa-numitul jet de plasmă. Au fost stabilite selectivitățile de formare ale produselor (acetilenă, etilenă, hidrocarburi nesaturate C_2-C_4), funcție de conversia metanului; s-a constatat că, în condiții corespunzătoare, din metanul convertit, aproximativ 90% se pot transforma în acetilenă și circa 10% în etilenă. Toate produsele formate în cursul pirolizei metanului efectuată cu plasmă de deuteriu conțineau

deuteriu; această constatare a confirmat pe de o parte experimental caracterul radicalic al reacţiilor de desfacere a hidrocarburilor ce au loc în plasma de hidrogen, iar pe de altă parte a demonstrat că atomii şi moleculele care alcătuiesc plasma de hidrogen au şi rolul de reactanţi în reacţiile de piroliză în plasmă a metanului. Din conţinutul de deuteriu al produselor rezultate din experienţele cu plasmă de deuteriu, autorul a tras concluzii cu privire la căile de reacţie ale pirolizei în plasmă.

STEINGASZNER, P., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 9, sept. 1982, p. 393—399.

A. W.

Reacţii ale nichelului atom-ligand. S-au studiat reacţiile de cocondensare ale atomului de nichel cu halogenuri de benzil în prezenţa sau în absenţa unui al doilea ligand organic. Cocondensarea halogenurilor de benzil (X = Cl,Br) cu atomii de nichel la −196°C nu permite să se izoleze produse organo-nichel- ci numai dibenzil şi halogenuri de nichel (II), ceea ce dovedeşte formarea iniţială a unui compus benzil—nichel instabil. Amestecul clorurilor de alil şi de benzil nu conduce la formarea clorurii stabile de alil-nichel, ci la un compus foarte instabil, care sublimă şi care pare să fie dimerul clorurii de benzil-nichel. Rezultatele obţinute arată complexitatea interacţiunilor iniţiale ale atomului metalic cu moleculele de ligand. Desfăşurarea reacţiei de cocondensare în prezenţa vatei minerale de alumo-silicat determină modificări esenţiale ale naturii produselor de reacţie.

HARTMAN, J. S. şi KELUSKY, C. E., Can. J. Chem., **60**, nr. 21, 1 noiem. 1982, p. 2654—2660.

T. S,

Efectul 4-hidroxibenzonitrililor 3,5-disubstituiţi asupra aparatului fotosintetic. Autorii au studiat influenţa exercitată de 4-hidroxibenzonitrilii 3,5-disubstituiţi conţinînd şi grupă nitro, cît şi a debromoxinil asupra activităţii fotosintetice şi a structurii cloroplastului plantelor de spanac şi de grîu. Ei au constatat că, şi eficacitatea compuşilor substituiţi mixt (3-nitro-5-halogen) este determinată de substituentul helogenic. Aceste molecule asimetrice inhibă formarea în lăstarii de grîu înverziţi a formelor de clorofilă care emit la lungimi de undă mai mari sau tratamentele duc la modificarea condiţiilor de migrare a energiei. Structura cloroplastelor se modifică foarte puţin, respectiv devine similară celei a cloroplastelor din frunzele adaptate la umbră.

PALESS, GY., TÓTH, E. E. şi SZIGETI, Z., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 9, sept. 1982, p. 426—429.

A. W.

Sinteza şi structura unor noi eteri enolici bazici. Clorhidraţii N,N-dietil-2-(feniltriclo [2, 2, 1, $0^{2,6}$] hept-2-ilidenmetoxi)-etanaminei, nişte eteri enolici bazici, manifestă valoroase proprietăţi farmacologice. Sinteza lor porneşte de la norbornadienă prin tratare cu HCl. Produsele de adiţie HCl conduc după reacţia cu magneziu şi reacţia cu compuşi Grignard cu benzonitril, urmată de hidroliza cetiminei formate primar, la un produs unitar. Această cetonă tratată cu un agent de condensare, ca de exemplu $NaNH_2$ în toluen sau dimetilformamidă, şi cu clorura de ß-dietilaminoetil formează eteri enolici bazici, care, la rîndul lor, după tratare cu HCl / eter trec în clorhidraţii menţionaţi iniţial. Aceşti compuşi rezultă, datorită condiţiilor de sinteză, sub forma unui amestec de diastereoizomeri E / Z, care pot fi obţinuţi în stare pură prin cristalizare fracţionată. Structura compuşilor a fost lămurită prin cercetări $^1H-$ şi $^{13}C-$RMN, iar stereochimia dublei legături a fost lămurită prin efectul nuclear intramolecular Overhauser. Rezolvarea structurii a fost realizată cu ajutorul sistemului de program MULTAN, pe baza a 304 factori de structură normalizaţi.

RISCH, N., EMIG, P., SCHEFFLER, G., POHLE, H. şi HENKEL, G. Arzneim. Forsch / Drug Res., **32(II)**, nr. 11, noiem. 1982, p. 1409—1411

E. B.

Sinteza unor noi derivaţi ai acizilor 2-hidroxi- şi 2-acetiloxibenzoici. Se descrie sinteza esterilor 3-ftalidilic, pivaloiloximetilic, 2-*n*-propilpentanoiloximetilic, 5-indanilic ai acizilor 2-hidroxibenzoic şi 2-acetiloxibenzoic şi a 5-cloro-derivaţilor lor. Se descrie de asemenea, prepararea 2-hidroxi- şi 2-acetiloxibenzanilidelor substituite în poziţiile 2', 3' sau 3'. Dintre aceşti derivaţi, 3-ftalidil 2-acetiloxibenzoatul, denumit şi talosalat, a manifestat o activitate analgesică şi antiinflamatorie mai mare, o toxicitate mai redusă şi o activitate ulcerogenică mai mică decît acidul 2-acetiloxibenzoic.

LOS, M., PICCINALI, C. A., TOSTI, E. L. şi TORRIANI, H., Boll. Chim. Farm., **121**, nr. 6. iun. 1982, p. 285—302.

A. W.

Baze Mannich ale benzimidazolilor, benzotriazolilor şi alţi compuşi analogi dotaţi cu activitate farmacologică. 3. Au fost sintetizaţi mai mulţi compuşi Mannich prin reacţia dintre benzimidazoli, benzotriazoli şi alţi compuşi heterociclici cu formaldehida şi amine primare substituite, heptametilenimină, azabiciclo-3,2,2-nonan, benzilamină şi N-metil-ciclohexilamină. Toate produsele obţinute au fost supuse unor variate teste farmacologice şi au manifestat activităţi farmacologice diferite. O corelaţie între structura chimică şi activitate este greu de stabilit.

COLLINO, F. şi VOLPE, S., Boll. Chim. Farm. **121**, nr. 7, iul. 1982, p. 328—333.

A. W.

INGINERIE CHIMICĂ

Determinarea cineticii de cristalizare. Cristalizarea pe scară industrială prezintă dificultăţi prin complexitatea fenomenelor care au loc în timpul procesului. În articol se discută mecanismele de nucleaţie, metodologia experimentală de tip tranziţional, metodologia experimentală bazată pe bilanţul populării de cristale. Sînt examinate teoriile care interpretează fenomenele de nucleaţie şi de creştere a cristalelor şi expresiile riguroase sau semiempirice care pot fi utilizate pentru corelarea cineticii respective. Sînt examinate şi confruntate diferite metodologii experimental epentru determinarea cineticii de cristalizare. Rezultă că nu este posibilă o determinare a vitezei de nucleaţie şi de creştere a cristalelor numai pe baze teoretice, ci se preferă recurgerea la o expresie mai simplă, respectiv la o interpretare în mod semiriguros a datelor experimentale. De asemenea, este preferabil ca pentru stabilirea cineticii să se facă uz de un cristalizor CMSMPR, care este în măsură să furnizeze date ce pot fi aplicate direct în cazuri industriale.

MAZZAROTTA B., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 9, sept. 1982, p. 558—567.

E. B.

Determinarea temperaturii optime pentru extracţia în contracurent. Capacitatea unui proces de extracţie cu solvent este dependentă de puterea solventului şi de selectivitatea acestuia pentru soluţia ce trebuie tratată. S-au făcut numeroase încercări de a îmbunătăţi aceşti parametri pentru un sistem particular, prin utilizarea prosolvenţilor, antisolvenţilor sau impunerea unui profil al temperaturii unor extractoare cu mai multe trepte. Lucrarea analizează efectele adoptării unui profil al temperaturii într-un proces de extracţie asupra creşterii puterii solventului şi selectivităţii acestuia pentru o singură substanţă dizolvată. S-a constatat că pentru optimizarea acestor procese poate fi aplicat principiul maximului discret. Pentru determinarea condiţiilor optime de operare (număr de trepte, raportul fazelor, profilul temperaturii, compoziţia fazelor pe trepte şi eficienţa extracţiei) s-a utilizat o funcţie de distribuţie nelineară.

SALEM, A. B. şi JEFFREYS, G. V., Hydroc. Process., **61**, nr. 10, oct. 1982, p. 93—97.

T. S.

Mecanismul de reducere a permeabilității și adsorbția poliacrilamidei hidrolizate în medii poroase. Utilizarea pe scară largă a poliacrilamidei cu masă moleculară mare, parțial hidrolizată (HPAM), ca aditiv pentru îmbunătățirea eficienței în procesele de recuperare a petrolului este importantă datorită costului scăzut și eficacității în reducerea mobilității fluxului. În scopul de a înțelege comportarea curgerii soluției de polimer, au fost studiate proprietățile reologice incluzînd efectele concentrației polimerului, viteza de forfecare, concentrația și tipul de electrolit. Obiectivul principal al lucrării a fost de a studia caracteristicile adsorbției poliacrilamidelor parțial hidrolizate în condiții dinamice și rolul lor în reducerea permeabilității mediilor poroase. În acest scop au fost selectate două tipuri de medii poroase neconsolidate avînd aceeași suprafață, porozitate, permeabilitate și dimensiuni ale particulelor, dar capacități de adsorbție diferite. S-a observat că reducerea permeabilității prin tratare cu soluții HPAM a fost mai mare în pudra de calcit decît în nisip de silice. S-a propus un model de adsorbție pentru a explica comportarea soluțiilor HPAM și rolul lor în reducerea permeabilității mediului poros.

DEY, N. C., BAIJAL, S. K. și MONY, G. S., Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 1, 1982, p. 77—88.

T. S.

Separatoare de picături. Separatoarele de picături, respectiv aparatele care rețin picături antrenate de un curent de gaze, adică realizează o separare de faze, sînt folosite mai ales pentru purificarea gazelor reziduale. În articol sînt discutate principiile fundamentale ale unor asemenea separări de faze, funcție de mărimea picăturilor care trebuie separate, precum și mecanismele procesului de separare. Ca exemple de separatoare de picături sînt arătate pe larg separatoarele prin difuziune, electroseparatoarele și separatoarele pe bază de inerție. Sînt date cîteva exemple simple de separare prin inerție și se caracterizează separatoarele pe bază de inerție prin parametri. Prin folosirea unor parametri adecvați, vastul material de date empirice poate fi redus la simple formule de separare.

BÜRKHOLZ, A., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 10, oct. 1982, p. 892—900

E. B.

Coloane cu bule în curent ascendent și cu umplutură. Straturile din particule de solide catalitice sau necatalitice, străbătute în echicurent de două faze fluide (de obicei o fază gazoasă și un lichid) de jos în sus — desemnate aici drept coloane cu bule în curent ascendent și cu umplutură — se folosesc în industrie ca reactoare sau absorbere în cazul absorbțiilor însoțite de o reacție chimică. Deoarece bilanțul impulsurilor pentru un asemenea sistem multifazic nu poate fi rezolvat, nu este posibilă o descriere detaliată a dinamicii fluidelor. Stările fluxurilor, pierderea de presiune, reținerea („hold up") de faze și dispersia în faze fluide, repartiția bulelor după mărimi și viteza de ridicare a bulelor, precum și mărimea interfeței gaz / lichid sînt parametrii esențiali pentru coloane cu bule și cu umplutură, care depind de dinamica fluidelor. În multe cazuri, de importanță decisivă sînt procesele de transfer de masă și de căldură. Legat de această problemă, în articol se discută coeficientul de transfer de masă, referitor la volum, în faza lichidă; coeficientul de transfer de masă lichid/solid; coeficientul de transfer de căldură între solid și faza fluidă; conductibilitatea calorică efectivă și coeficientul de transmiterea căldurii prin perete. Întrucît nu este posibilă o descriere cuprinzătoare a sistemelor multifazice bazată pe principiile fundamentale ale teoriei curgerii, au fost dezvoltate diferite modele pentru ca astfel să se poată defini parametrii de dinamica fluidelor care sînt relevante pentru descrierea comportării în tehnică a unor asemenea sisteme: modele continui, modele în trepte, modele zonale. Deși pentru înțelegerea comportării de dinamica fluidelor și de modelare a coloanelor cu bule și cu umplutură au fost realizate progrese, mai ales în ultimii 5—10 ani, fenomenele sînt mult mai complexe decît par la prima privire. Ca urmare, mai sînt necesare informații asupra sistemelor cu faze fluide, asupra unor lichide nenewtoniene și vîscoase, asupra unor umpluturi cu particule $\leqslant$ 3 mm. Aceste informații sînt necesare mai ales pentru trecerea („scale-up") a unităților de laborator la dimensiuni industriale întrucît, de regulă, aceste două unități se comportă diferit în ceea ce privește comportarea de dinamica fluidelor.

HOFMANN, H., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 10, oct. 1982, p. 865—876.

E. B.

Principiile fundamentale ale tehnologiei patului fluidizat. Deși paturile fluidizate sînt introduse de mult în diferite procese industriale, proiectarea și optimizarea reactoarelor cu pat fluidizat mai prezintă probleme datorită fluxurilor gaz/solid în patul fluidizat, care sînt de natură complexă. În articol se discută fenomenologia patului fluidizat, cu avantajele prezentate și unele aspecte ivite la proiectarea unei instalații industriale. Este caracterizată comportarea la fluidizare a unui solid, se discută diagrama de stare a unui pat fluidizat, după Reh, mecanica de curgere locală și dezvoltarea bulelor, probleme legate de uzura prin frecare a materialului solid din pat, mai ales în cazul reacțiilor catalizate eterogen, eliminarea acestui material din patul fluidizat, prin antrenare de către gaz, trecerea la scară industrială („scale-up") a reactoarelor cu pat fluidizat. În final problema este ilustrată prin modelarea unor reacții catalizate eterogen în paturi fluidizate.

WERTHER, J., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 10, oct. 1982, p. 876—883.

E. B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Gazeificarea hidrogenantă a cărbunilor — Noi rezultate din industrie. Ponderea la dezvoltarea înnobilării cărbunilor o reprezintă obținerea directă a unui gaz natural de sinteză (SNG = Substitute Natural Gas) prin gazeificarea sub presiune a cărbunilor cu hidrogen, în pat fluidizat. Hidrogenul necesar pentru proces poate fi obținut alternativ cu un gazeificator Winkler la temperatură înaltă. În acest gazeificator, coxul rezidual rezultat de la gazeificare poate fi trecut într-un gaz bogat în hidrogen. Hidrogenul mai poate fi obținut și într-un cuptor tubular de cracare, încălzit cu căldura proceselor nucleare de la un reactor nuclear de temperatură ridicată. În acest caz, metanul cu adaos de vapori de apă este trecut într-un gaz bogat în hidrogen. În articol sînt arătate etapele de dezvoltare a gazeificării hidrogenante în R.F.G. O instalație-pilot cu un necesar de 0,5 t cărbune brun/h funcționează din 1975 la Rheinische Braunkohlenwerkw AG. Această instalație, care are un debit de 100 kg C/h, a funcționat experimental din 1976 pînă în 1981 timp de 22 900 h, din care 9 500 h în condiții experimentale, prelucrînd circa 1 400 cărbune uscat. Cea mai lungă perioadă de funcționare a fost 749 h. Au fost realizate grade de gazeificare a cărbunilor pînă la 82% și conținuturi în metan în gaz brut, uscat, (lipsit de azot) pînă la 48% — vol. O instalație-pilot cu un necesar de 24 t cărbune brun brut/h va intra în funcțiune în 1982. Linia de dezvoltare pentru obținerea de energie din materii prime fosile va fi încheiată în 1990. Obținerea căldurii necesare pentru proces din energie nucleară se va face ulterior. Evaluarea detaliată a rezultatelor experimentale au adus informații asupra influenței parametrilor asupra datelor de eficacitate a gazeificatorului și au permis o îmbunătățire a rezultatelor obținute anterior. Au fost testate și unele componente pentru care nu au existat experiențe operaționale.

FLADERER, R. și SCHRADER, L., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 10, oct. 1982, p. 884—892.

E. B.

Absorbția anhidridei sulfurice în acid sulfuric în echicurent ascendent. Se prezintă o schemă de absorbție a SO_3 într-un curent ascendent, într-un reactor vertical cu trei trepte de absorbție, tubulare, prevăzute cu mantale de răcire. Au fost determinate condițiile de lucru în care se realizează un grad de absorbție corespunzător

normelor din industria H_2SO_4. S-a stabilit că în condiţiile unui curent ascendent de gaze, SO_3 se poate absorbi în H_2SO_4 de concentraţii mai mici (93—98% H_2SO_4), comparativ cu concentraţiile necesare în turnurile de absorbţie cu umplutură (98—99% H_2SO_4).

NOROJILOV, V. N., NEKRASOV, B. V. şi KUZNEŢOV, V. N., Him. Prom., nr. 11, noiem. 1982, p. 668—670.

G. G.

Calcinarea carbonatului de magneziu în cuptoare de diferite tipuri. S-a cercetat procesul de calcinare a carbonatului de magneziu, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ şi a carbonatului bazic de magneziu în cuptoare de diferite tipuri: cu mufă; cu strat fluidizat monoetajate şi bietajate; în cuptoare cu pulverizare. Se prezintă schemele de principiu ale instalaţiilor şi date tehnico-economice comparative asupra funcţionării acestora. Pe baza datelor obţinute, se recomandă aplicarea industrială pentru calcinarea diferitelor sorturi de $MgCO_3$ a cuptoarelor cu pulverizare.

VESELKOV, E. A., Him. Prom. nr. 11, noiemb. 1982, p. 684—685.

G. G.

Îmbogăţirea fosfaţilor naturali cu ajutorul dioxidului de sulf. Creşterea continuă a producţiei de îngrăşăminte fosforoase a dus la necesitatea valorificării unor minereuri cu un conţinut redus de fosfor. Pe această linie se situează procedeele bazate pe tratarea materiilor prime fosforoase cu SO_2. Lucrările efectuate au arătat că procedeul este avantajos, deoarece permite îndepărtarea celei mai mari părţi din carbonaţii alcalino-pămîntoşi prezenţi în minereu, crescînd concomitent conţinutul de fosfor al materiei prime.

SULC, J. şi HEGNER, P., Chem. Prům., 32(58), nr. 10, oct. 1982, p. 521—523.

G. G.

Cercetarea şi calculul duratei de răcire a îngrăşămintelor complexe lichide pînă la temperatura de cristalizare a sărurilor. Stabilirea unor condiţii de depozitare a îngrăşămintelor complexe lichide (ICL), care să asigure evitarea cristalizării sărurilor din soluţii, în special la temperaturi scăzute ale mediului ambiant, prezintă un deosebit interes practic. Se dau date practice şi se expune metodologia de calcul pentru determinarea duratei de răcire a ICL pînă la atingerea temperaturii de cristalizare, în funcţie de variaţiile de temperatură ale mediului ambiant, gradientul de răcire a soluţiilor de la pereţi către interiorul rezervoarelor de depozitare, concentraţia soluţiilor de ICL stocate. S-a stabilit că pentru menţinerea ICL în stare fluidă, nu este obligatorie izolarea termică a rezervoarelor. În cazurile cînd temperatura mediului scade sub temperatura punctului de cristalizare a soluţiilor de ICL, este indicată agitarea soluţiilor prin recirculare.

KOCETKOV, V. N. şi MIHAILOV, G. V., Him. Prom., nr. 11, noiem. 1982, p. 662—663.

G. G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Noi direcţii de prelucrare a metanolului în vederea obţinerii unor componente a combustibililor pentru motoare cu ardere internă. În anul 1981 producţia mondială de metanol a depăşit 15 mil. t/an, accentuîndu-se tot mai mult tendinţa unei valorificări cît mai avantajoase a metanolului, pe linia obţinerii unor produse cît mai valoroase. Pe această linie se încadrează elaborarea tehnologiilor de obţinere din metanol a unor aditivi pentru îmbunătăţirea indicelui octanic al benzinelor. Printre aceştia, un loc important îl ocupă esterii metil-*terţ*-butilic (MTBE) şi metil-*terţ*-amilic (TAME), în urma adăugării cărora în cantităţi de 7—10% în benzine, se înlătură necesitatea etilării acestora.

MOLEDA, J., Chemik (R. P. P.), 35, nr. 8, aug. 1982, p. 33—37.

G. G.

Optimizarea procesului de recuperare a bisfenolului din răşini prin extracţie. În procesul de obţinere a bisfenolului prin condensarea acetonei cu fenolul în prezenţa unui catalizator acid, au loc reacţii secundare prin care se formează produse cu mase moleculare apropiate de a bisfenolului. De asemenea, prin condensare avansată se formează produse de tip răşină şi smoală. Aceşti compuşi se regăsesc în produsul de blaz al coloanei de distilare finală, în care bisfenolul reprezintă 10—32%. Printr-un proces combinat extracţie-recristalizare, folosind ca solvenţi xilenul şi apa, s-a realizat separarea bisfenolului de puritate 90%, cu un randament de recuperare de 65—92%. Prin recristalizarea din xilen se poate obţine bisfenol de puritate peste 99%.

KUSZ, P. ANDRYSIAC, A., CZELAKOWSKI, W. şi BOBINSKI, J. Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 1, 1982, p. 1—8.

T. S.

MEDICAMENTE

Cercetări galenice relevante asupra paracetamolului. 1. Încercări de cristalizare modelare în difractometru Röntgen. În literatura de specialitate există numai puţine indicaţii cu privire la apariţia unor modificări polimorfe ale paracetamolului (N-acetil *p*-aminofenol). Autorii au studiat această problemă folosind un difractometru Röntgen al firmei Philips. S-a lucrat cu două probe de substanţă chimic pură, de granulaţie diferită. Din acestea au fost preparate topituri care au fost răcite la: temperatura camerei (—20°C); la 259 K (—14°C); la 253 K (—20°C). La cristalizarea topiturii în condiţii normale, are loc o recristalizare spontană cu formarea modificării iniţiale, normale. La cristalizarea la —14 sau —20°C se observă o cristalinitate parţială. Răcirea extremă în azot lichid conduce la apariţia unui produs mai cristalin. Sînt discutate motivele acestei comportări. Pentru stabilirea vitezei de cristalizare, o probă de topitură de paracetamol a fost lăsată în camera de probe a goniometrului, fără răcire suplimentară. S-a constatat că recristalizarea începe spontan după 2—3 min, temperatura din mediul înconjurător al topiturii întărite fiind de circa 90°C. Numai după terminarea cristalizării, temperatura materialului scade în mod continuu. La toate cercetările nu au fost observate forme pur amorfe la raze X.

NÜRNBERG, E. şi HOPP, A., Pharm. Ind., **44**, nr. 10, oct. 1982, p. 1081—1084.

E. B.

Instabilitate fizică a suspensiei apoase de sulfametoxazol. Suspensiile apoase de sulfametoxazol manifestă instabilitate fizică din care cauză sînt nesatisfăcătoare pentru scopuri farmaceutice. Unul din factorii cei mai importanţi care afectează stabilitatea medicamentului este polimorfismul. În studiul lor, autorii au urmărit stabilitatea sulfametoxazolului cu privire la modificările polimorfe. Instabilitatea se pare că este cauzată de trecerea substanţei (forma A) în forma de semihidrat (forma B). Pentru caracterizarea şi diferenţierea celor două forme au fost folosite microscopia cu masă de încălzire, analiza termodiferenţială, spectroscopia în infraroşu şi difractometria cu raze X. De asemenea a fost studiată interconversia celor două forme, precum şi influenţa unor aditivi. S-a constatat că metilceluloza, polivinilpirolidona şi zaharoza au un efect de întîrziere a interconversiei formei A în forma B, pe cînd carboximetilceluloza sodică intensifica transformarea. Sînt explicate aceste efecte.

GRAF, E., BEYER, C. şi ABDALLAH, O., Pharm. Ind., **44**, nr. 10, oct. 1982, p. 1071—1074.

E. B.

Forme polimorfe ale progesteronei dispersate într-un elastomer de polidimetilsiloxan. S-au determinat parametrii servind pentru obţinerea sistemelor conţinînd forma stabilă (F I) şi forma metastabilă (F II') a progesteronei dispersate într-un elastomer de polidimetil-

siloxan (PDS). Prin studii de calorimetrie diferențială și de difracție a razelor X s-a pus în evidență, că în cursul procesului de polimerizare nu au loc tranziții polimorfe. S-au determinat solubilitățile (la temperaturile de topire respective) ale formelor F I și F II' în elastomerul siliconic, împreună cu coeficienții de repartiție elastomerul siliconic / apă la 37°C. Formele polimorfe ale progesteronei erau stabile în filmele polimere menținute la temperatura camerei și în apă la 37°C. Ambele sisteme (PDS / progesteronă F I și PDS / progesteronă F II') pot servi la prepararea de dispozitive destinate unei eliberări controlate a progesteronei.

BERNABEI, M. T., GAMBERINI, G., FERIOLI, V. și CAMERONI, R., Boll. Chim. Farm. **121**, nr. 7, iul. 1982, p. 347—353.

A. W.

Test de sterilitate — considerații asupra fertilității mediilor de cultură. Pentru o executare corectă a testului de sterilitate conform Farmacopeei Oficiale (Italiene) este important să se dispună de medii de cultură corespunzătoare pentru a suporta creșterea varietății celei mai largi posibile de microorganisme, care pot interveni în proba examinată. Este esențial, ca ele să fie preparate, păstrate și utilizate în modul cel mai corect, pentru a nu pierde, pe cît se poate deloc, capacitatea de a favoriza creșterea microorganismelor, chiar dacă acestea se află în condiții fiziologice precare și chiar dacă numărul lor este foarte mic. În acest scop este neapărat necesar să se efectueze sistematic controlul fertilității, avînd în vedere, că metodele de executare sînt cele mai potrivite pentru a reliefa posibilele îndepărtări de la condițiile optime de fertilitate. În consecință, pare să fie indicat ca testele să fie efectuate cu inoculări puțin dense de *Staphylococcus aureus* (circa 20 celule) și cu inoculări de *Clostridium sporogenes* sub formă de spori. Dacă se utilizează bulionul de caseină și de soia în locul mediului Sabouraud pentru a testa micete și drojdii, este bine să se aibă în vedere, că TSB pare să fie mai sensibil la îmbătrînire decît SAB și, în consecință, trebuie utilizat în stare proaspătă.

CARAZZONE, M. și FAVA, M., Boll. Chim. Farm. **121**, nr. 6, iun. 1982, p. 257—275.

A.W.

LACURI ȘI VOPSELE

Fotoinițiatori care nu provoacă îngălbenire. Studiul se ocupă mai ales cu întărirea prin radiații ultraviolete a unor lacuri transparente pentru lemn, hîrtie, metale și materiale plastice, atenția fiind îndreptată asupra dezvoltării unor noi fotoinițiatori pentru acest domeniu de aplicare. Dintre cerințele adresate unui bun fotoinițiator, de deosebită importanță este criteriul „neîngălbenirii' la întărirea lacului transparent. Această îngălbenire poate fi cauzată de îngălbenirea prin fotooxidarea componentelor liantului sau de îngălbenirea prin produse de fotoliză a fotoinițiatorului. În articol se descrie o nouă clasă de fotoinițiatori radicalici pentru întărirea unor lacuri transparente prin radiații UV. Ei aparțin clasei α-hidroxialchilfenonelor, cu reprezentanți tipici (1-hidroxiciclohexil) fenilmetanona și 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, a căror sinteze sînt descrise pe larg. De asemenea se discută stabilitatea la depozitare a fotoinițiatorilor cercetați, reactivitatea lor, comportarea la îngălbenire. Cu (1-hidroxiciclohexil) fenilcetona s-a efectuat și un studiu de polarizare nucleară indusă chimic. Din efectele de polarizare se deduce că radicalii hidroxilalchilici, rezultați prin scindare α ca radicali primari, pot reduce eductcetonele. Pe lîngă aceste reacții primare, se observă și reacții secundare ale radicalilor primari.

KICHMAYR, R., BERNER, G., HÜSLER, R. și RIST, G., Farbe Lack, **88**, nr. 11, noiemb. 1982, p. 910—916.

E.B.

Vopsele protectoare în strat gros pe bază de bitum oxidat și distilat. Influența diluării asupra proprietăților reologice. În lucrări anterioare a fost cercetată influența parametrilor de compoziție (concentrația agentului tixotropic, concentrația materialului de umplutură) și a parametrilor operativi (temperatură) asupra comportării la curgere la echilibru și asupra dependenței de timp a vopselelor din stratul gros pe bază de bitum oxidat. În prezenta lucrare se cercetează influența diluării asupra comportării reologice a vopselelor din stratul gros pe bază de bitum oxidat și distilat. Au fost cercetate trei clase de vopsele. Prima clasă conține trei vopsele pe bază de bitum oxidat și benzină de testare. Drept agent tixotropic a fost folosită bentona. A doua și a treia clasă cuprinde emulsii de bitum în apă. Clasei a doua îi aparțin trei vopsele formulate cu bitum oxidat, iar clasei a treia, patru vopsele pe bază de bitum distilat. Ca agent tixotropic a fost folosită bentonită. Proprietățile reologice au fost stabilite cu ajutorul unor vîscozimetre rotative cu cilindri coaxiali Haake-Rotovisko RV 11 și RV 3. Testările au fost efectuate într-un larg domeniu de scădere de viteză (42 pînă la 1142 s^{-1}) și la temperatură de 20 ± 0, 1°C. Toate vopselele studiate manifestă o comportare la curgere tixotropă. Funcția potențială după Ostwald-de Waele a fost alăturată curbelor de curgere la echilibru. Pentru stabilirea dependenței de timp a fost folosită metoda experimentală după Trapeznikov și Fedotova.

CAUFIN, B., PAPO, A. și STURZI, F., Farbe Lack, **88**, nr. 10, oct. 1982, p. 806—808.

E.B.

Prepararea pigmenților de fosfat de zinc. Pigmenții de fosfat de zinc și-au găsit noi aplicații datorită proprietăților lor excelente în controlul coroziunii. Lucrarea prezintă studiul preparării fosfatului de zinc prin precipitare din sulfat de zinc și fosfat disodic. S-a constatat că eficiența precipitării poate fi îmbunătățită prin creșterea *p*H-ului sistemului, de exemplu prin adăugarea simultană a hidroxidului de sodiu. Acesta are rolul de a neutraliza sulfatul acid de sodiu care se formează ca produs secundar al reacției. Precipitarea este condusă la temperaturi de 25—75°C. Produsul obținut pe această cale, spălat, filtrat și uscat prezintă calitățile impuse pigmenților de fosfat de zinc comerciali.

SZIKLAI, G., SZÜCS, I. și MEGYERI-KANYA, E., Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 2, 1982, p. 215—224

T.S.

COROZIUNE

Probleme metalurgice în instalațiile de acid azotic și utilizarea de oțeluri speciale anticorosive. Experiențe sistematice de laborator au arătat că gradul de puritate avansat și conținutul de carbon extrem de coborît au o influență considerabilă asupra rezistenței la coroziune a oțelurilor în acidul azotic. Conținutul de crom are o influență pozitivă de durată asupra acestei rezistențe. Oțelurile ELC sînt mult mai rezistente la coroziune decît oțelurile stabilizate, mai ales în execuție sudată. Numeroase date practice privind utilizarea materialelor de construcție speciale Sandvik în instalațiile de acid azotic au confirmat superioritatea acestora față de materialele standard, mai ales în preîncălzitoarele de gaze, răcitoare/condensatoare și preîncălzitoarele apei de alimentare a cazanelor.

BERGLUND, G., Chem. Ind., **105(XXXIV)**, nr. 10, oct. 1982, p. 669—673.

A. W.

APE REZIDUALE

Aspecte de disponibilitate la instalații de tratare a apelor reziduale — Exemplul unui caz. La instalația de tratare a apelor reziduale comună pentru firmele Leverkusen Bayer AG și Wupperband s-a făcut o încercare de a încorpora cerințele de securitate a instalației în mod consecvent în proiectul instalației. În articol se prezintă activitatea a două discipline parțiale (tehnica tratării apelor reziduale și tehnica controlului de proces) care au participat

la proiectare şi construcţie. Obiectivul era prevenirea cauzelor care ar putea provoca perturbări potenţiale. În cursul unor investigaţii preliminare, trebuiau stabilite datele fundamentale, cît şi condiţiile pe care apele reziduale le ridică faţă de fazele tehnologice posibile. Conceptul rezultat a dus la construirea unei instalaţii, care poate fi controlată cu o securitate suficientă. Trebuiau adunate, analizate şi reprezentate informaţii privind starea actuală a instalaţiei; trebuiau făcute posibile intervenţii prin deservire umană sau prin reglare automată; în sfîrşit, trebuia făcută disponibilă energia electrică şi mecanică într-o formă suficientă şi adecvată.

BÜCHEL, M. şi PASCIK, I., Chem. Ind., **105(XXXIV)** nr. 11, noiem. 1982, p. 746—749.

A.W.

Purificarea de fenoli a apelor de cocserie. Purificarea apelor de cocserie, cu un conţinut mediu de 1,2—3 g/l fenoli, prezintă interes atît din punctul de vedere al protecţiei mediului, cît şi prin posibilitatea valorificării fenolilor conţinuţi. A fost elaborată o nouă tehnologie de defenolare a apelor de cocserie, bazată pe extracţia fenolilor cu acetat de butil şi cu eter metil-*terţ*-amilic. Se prezintă schema instalaţiei experimentale, în care s-au atins următorii parametri: randamentul de extracţie a fenolilor — 99%; conţinut final de fenoli în apele purificate — 20—30 mg/l; pierderile totale de solvent — sub 0,2 kg/m³ apă.

SZOZDA, L. şi POREBSKI, T., Przem. Chem., **61**, nr. 8, aug. 1982, p. 256—259.

G.G.

Eliminarea azotului din apele industriale. Una din problemele dificile care intervine în tratarea apelor industriale, eliminarea excesului de azot, este rezolvată cu rezultate bune printr-un proces de nitrifiere/denitrifiere. În prima treaptă, nitrifierea, amoniacul este oxidat cu oxigen (la 1 kg amoniac sînt necesare 4,57 kg oxigen) în prezenţa unui sistem bacterian nitrosomonas/nitrobacter, la ioni azotit şi apoi la azotat. În a doua treaptă, denitrifierea, azotatul este convertit la azot cu un donor de hidrogen (de exemplu metanol), în prezenţa facultativă a unor bacterii anaerobe. Rezultatele obţinute în laborator şi pe o instalaţie pilot a firmei Bayer au demonstrat oportunitatea aplicării acestui proces la scară industrială. Sînt prezentate date de proiectare pentru o instalaţie industrială de eliminare biochimică a azotului din ape cu conţinut de 700—900 p.p.m. NH_4^+, în funcţiune într-o rafinărie. Performanţele acestei instalaţii industriale sînt comparabile cu cele ale instalaţiei pilot.

PASCIK, I., Hydroc. Process, **61**, nr. 10, oct 1982, p. 80—84.

T. S.

DIVERSE

Optimizarea centralei electrice a unei rafinării. Centrala electrică dintr-o rafinărie produce o anumită cantitate de energie electrică şi abur de diferite calităţi, care variază cu anotimpul sau alte cauze determinate de planul instalaţiilor de prelucrare din rafinărie. Numărul posibilităţilor este foarte mare, totodată variind şi costul energiei produse. Modelul propus dă o soluţie care satisface cererile la costuri minime, de exemplu producînd o cantitate minimă de abur (utilizarea optimă a setului de turbine), la eficienţă maximă (utilizarea optimă a cazanelor), cu consum minim de combustibil (utilizarea optimă a schimbătoarelor de căldură). De asemenea s-a avut în vedere consumul intern de energie electrică, proporţional cu apa de alimentare şi apa de condens. Restricţiile impuse sînt limitele superioare ale consumului de curent din exterior şi limitele capacităţilor cazanelor, turbinelor şi schimbătoarelor de căldură. Modelul dă o metodă de optimizare, prin care este posibil să se opereze variabile neliniare (funcţiile de eficienţă ale cazanelor), variabile integrabile şi variabile lineare. Matricea este construită din circa 200 ecuaţii şi 350 variabile, dintre care 40 sînt integrale. Modelul este folosit pentru scopuri de planificare şi operare.

HÖFFERL, F., Erdoel-Erdgas Z., nr. 10, oct. 1982, p. 340—342.

T. S.

Inhibarea îmbătrînirii microbiologice a lichidelor de răcire şi ungere prin adaosuri. Contaminarea microbiologică a emulsiilor utilizate pentru prelucrarea metalelor inhibă, în funcţie de împrejurări, folosirea lor. O metodă eficace a prevenirii este utilizarea adaosurilor bactericide. O condiţie a acestei utilizări este cercetarea concludentă a contaminării microbiologice a emulsiilor. Autorii au efectuat experienţe de model în vederea îmbunătăţirii proprietăţilor bacteriologice ale familiei de lichide de răcire şi ungere KOMEMUL. Prin folosirea adaosurilor sovietice Vazin se poate realiza o importantă economie de import din ţări capitaliste şi, în acelaşi timp, aceste adaosuri permit obţinerea unor lichide de răcire-ungere mai rezistente la contaminarea microbiologică şi cu o mai mare capacitate anticorosivă.

ZAKAR, A. şi VÁMOS, E., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 9, sept. 1982, p. 389—397.

A. W.

Cercetări de omogenitate pe probe de metal prin analiză microspectrală cu laser. Compoziţia chimică a probelor arheologice şi distribuţia compoziţiei lor chimice poate oferi informaţii asupra originii şi vîrstei probelor, cît şi cu privire la diferite relaţii arheologice. În afară de componenţele aliajului, se pot determina elementele însoţitoare şi în urme, neomogenităţile locale, incluziunile şi segregările prin analiza microspectrală cu laser, utilizînd instalaţia Zeiss LMA-1 şi spectrograful cu reţea planară PGS-2. Autorii articolului au examinat, pe exemplare secţionate în două ale unor medalii de bronz din epoca romană, distribuţia pe secţiune transversală a staniului şi plumbului, în scopul lămuririi condiţiilor de omogenitate şi al interpretării cercetărilor arheologice efectuate prin metoda menţionată.

BAJNÓCZI, Gy. şi MAJOR, R., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 9, sept 1982 p. 385—388.

A. W.

f. Procedeul Halcon S.D.

Acest procedeu permite obţinerea etilenei prin dehidrogenarea catalitică a alcoolului etilic şi a fost generat de criza mondială a ţiţeiului, care a determinat orientarea industriei petrochimice spre alte resurse de materii prime. El constituie un exemplu de obţinere a celui mai reprezentativ produs al petrochimiei moderne, şi anume etilena, din materii prime vegetale, prin intermediul alcoolului etilic.

Deşi procedeul este relativ nou, el a servit la construirea a cinci instalaţii pentru obţinerea etilenei din alcool etilic.

Reacţia de deshidratare a alcoolului etilic este endotermă şi necesită 390 kcal/kg etilenă. Reacţia fiind şi reversibilă, echilibrul se deplasează în favoarea etilenei, sub acţiunea temperaturilor ridicate şi a presiunilor coborîte.

Pentru deshidratarea alcoolului etilic, înainte de a fi introdus în reactor, acesta este vaporizat şi încălzit la temperatura de reacţie (425°C). Reactorul este echipat cu 4 straturi de catalizator, care funcţionează în condiţii adiabatice.

Întrucît reacţia este endotermă, după ce vaporii de alcool etilic au trecut peste primul strat de catalizator, gazele se răcesc, încetinind viteza de reacţie. De aceea, după ce părăsesc fiecare strat de catalizator, înaintea trecerii peste stratul de catalizator următor vaporii de alcool sînt reîncălziţi, la temperatura de reacţie.

La ieşirea din reactor, gazele rezultate conţin etilenă, vapori de apă, mici cantităţi de alcool etilic nereacţionat, metan, oxizi de carbon, etan, propilenă, butilenă, acetaldehidă şi dietileter. Aceste gaze sînt răcite pentru recuperarea căldurii sub formă de abur şi apoi spălate cu apă. În apa de spălare se reţin alcoolul etilic nereacţionat, precum şi unele subproduse organice superioare.

După spălare, gazele sînt comprimate la presiunea de 10 at şi spălate din nou cu apă, pentru a reduce conţinutul în hidrocarburi oxigenate la sub 50 p.p.m.

După ieşirea din scruberul de spălare, gazele, conţinînd în principal etilenă, sînt răcite la temperatura de 10°C şi trimise la o coloană de uscare. După uscare, gazele conţin peste 98% etilenă, care, la această concentraţie, pot fi utilizate direct în procedeele de clorurare, pentru obţinerea clorurii de vinil. Autorii procedeului afirmă că, în ultimul timp, procedeul a fost substanţial îmbunătăţit, ca urmare a realizării unui nou catalizator (cunoscut sub denumirea comercială de Syndol), care are o activitate superioară, o selectivitate mai bună în interiorul unei game largi de temperaturi, precum şi o rezistenţă mai mare la dezactivare. În aceste condiţii, se afirmă că, în comparaţie cu instalaţiile mai vechi, noul catalizator permite o reducere a investiţiei specifice cu 15—20%.

În afara celor cinci instalaţii construite pe baza acestui procedeu de către alţi beneficiari, grupul Halcon şi-a construit recent o instalaţie industrială în S.U.A., pe o platformă proprie.

38. *ETILENOXIDUL ŞI ETILENGLICOLII*

a. Procedeul Halcon S.D.

Acest procedeu permite obţinerea oxidului de etilenă prin oxidarea etilenei cu aer sau oxigen. În acest procedeu, aerul sau oxigenul comprimate, în amestec cu etilena şi gazele reciclate, este trecut printr-un reactor multitubular umplut cu catalizator în pat fix. Căldura de reacţie este preluată de către apa fierbinte ce circulă prin spaţiul intertubular. Gazele rezultate din reactor, conţinînd oxid de etilenă, etilenă nereacţionată şi azot (în cazul folosirii aerului ca agent de oxidare), sînt răcite şi comprimate. Răcirea acestora se realizează cu ajutorul unui circuit de gaze reciclate. După răcire, gazele de reacţie sînt trecute printr-un scruber în care etilenoxidul este absorbit în apă sub forma unei soluţii diluate. Majoritatea gazelor neabsorbite în scruber sînt recirculate în reactor. În cazul utilizării aerului ca agent de oxidare, o parte din gazele reziduale sînt purjate datorită acumulării unei cantităţi prea mari de azot.

În cadrul instalaţiilor de mare capacitate care folosesc aerul ca agent de oxidare, pentru îmbunătăţirea randamentului în oxid de etilenă, gazele reziduale sînt trecute printr-un al doilea reactor, similar cu primul, pentru ca etilena neoxidată în acestea din urmă să fie oxidată şi apoi trimisă la recuperarea etilenoxidului. În final, gazele sînt supuse unei noi prelucrări (a treia), pentru reducerea conţinutului în hidrocarburi, şi apoi purjate.

În cazul folosirii oxigenului ca agent de oxidare, aceste prelucrări suplimentare nu sînt necesare, datorită faptului că în amestecul de gaze rezultat din primul reactor nu există azot care să se acumuleze. În schimb, gazele rezultate după absorbţia oxidului de etilenă în apă, înainte de a fi recirculate în reactor, sînt supuse unei purificări pentru absorbţia bioxidului de carbon, evitîndu-se astfel acumularea acestuia.

Soluţia apoasă de oxid de etilenă rezultată din ambele variante tehnologice este supusă unei stripări cu abur, oxidul de etilenă astfel recuperat fiind purificat cu ajutorul unor coloane de distilare.

Instalaţiile de oxid de etilenă mai vechi, care au folosit iniţial aerul ca agent de oxidare, pot fi trecute pe utilizarea oxigenului, realizîndu-se astfel, cu adaptări minime, o creştere a capacităţii de producţie şi a randamentului.

Dintr-o tonă de etilenă rezultă 1 050 kg oxid de etilenă, în cazul folosirii aerului ca agent de oxidare şi, respectiv, 1150 kg oxid de etilenă, în cazul folosirii oxigenului. În paralel, în ambele cazuri, rezultă ca subprodus etilenglicolul.

Dintre cele două variante tehnologice, varianta cu utilizarea oxigenului este mai avantajoasă din punct de vedere economic, cu excepţia instalaţiilor de capacităţi foarte mici, care implică fabrici de oxigen, a căror capacitate minimă economică depăşeşte cu mult necesarul instalaţiilor de oxid de etilenă şi la care restul oxigenului şi eventual azotul nu au debuşeuri.

Procedeul descris este utilizat industrial în 70 de instalaţii de oxid de etilenă amplasate în 23 ţări şi avînd o capacitate totală de producţie de 3 mil.t/an, care reprezintă peste o treime din capacitatea mondială de oxid de etilenă.

b. Procedeul Nippon Shokubai

Acest procedeu permite obţinerea oxidului de etilenă şi a glicolilor din etilenă, folosind ca agent de oxidare oxigenul. Oxidul de etilenă este obţinut prin oxidarea în stare de vapori a etilenei, cu ajutorul oxigenului molecular, în prezenţa unui catalizator pe bază de argint, amplasat în spaţiul tubular al unui reactor politubular, în al cărui spaţiu intertubular circulă un agent de răcire, pentru menţinerea temperaturii şi recuperarea căldurii. Gazele rezultate din reactor sînt răcite şi apoi trecute printr-un absorber, în care etilena este reţinută în apă, iar gazele neabsorbite sînt recirculate.

Înainte de reintroducerea acestora în reactor, ele sînt spălate cu o soluţie de carbonat de potasiu, pentru reţinerea bioxidului de carbon rezultat ca subprodus la oxidarea etilenei.

Soluţia apoasă de oxid de etilenă ce se evacuează pe la baza absorberului este trimisă la o coloană de stripare, iar oxidul de etilenă recuperat este trimis la o coloană de deshidratare. Fracţiunea ce se adună la baza coloanei de deshidratare, conţinînd etilenoxid, este trimisă la instalaţia de glicoli.

Catalizatorul folosit la oxidarea etilenei se caracterizează printr-o selectivitate mare şi o durată îndelungată de utilizare. Instalaţia descrisă poate folosi şi aerul în locul oxigenului, situaţie în care ea trebuie echipată cu cîteva utilaje suplimentare.

Etilenglicolul se obţine prin hidratarea continuă a etilenoxidului. În paralel, rezultă di- şi trietilenglicoli, raportul

dintre cele trei produse putînd fi modificat prin modificarea condiţiilor de reacţie.

Soluţiile de etilenglicoli rezultate de la hidratare sînt deshidratate şi distilate la presiune redusă, pentru obţinerea glicolilor respectivi.

Prin procedeul descris, dintr-o tonă de etilenă rezultă 1 220 kg etilenoxid, iar în ceea ce priveşte producţia de glicoli, reacţiile sînt practic stoichiometrice. Procedeul descris este industrializat în trei instalaţii, şi anume, una cu o capacitate de producţie de 225 000 t/an, amplasată în Japonia, una cu o capacitate de producţie de 60 000 t/an, amplasată în Uniunea Sovietică, şi una cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an, amplasată în Republica Populară Democrată Coreeană.

c. Procedeul Shell

În acest procedeu, oxidul de etilenă se obţine prin oxidarea etilenei cu oxigen, iar etilenglicolii, prin hidratarea etilenoxidului. Oxidul de etilenă rezultă prin oxidarea catalitică a etilenei cu oxigen, într-un reactor multitubular, umplut cu catalizator de argint pe un suport special, care îi asigură o durată îndelungată de utilizare, precum şi o mare selectivitate. Căldura de reacţie este preluată cu ajutorul unui fluid ce circulă în spaţiul intertubular şi este valorificată sub formă de abur. Procesul este în întregime automatizat şi optimizat, pentru obţinerea produsului finit cu costuri minime. Gazele rezultate din reactorul de oxidare al etilenei sînt mai întîi răcite cu valorificarea căldurii şi apoi introduse într-un absorber cu apă, din care oxidul de etilenă rezultă sub forma unei soluţii apoase.

Gazele neabsorbite sînt comprimate, şi după o prealabilă purificare de bioxid de carbon sînt reintroduse în reactor. Bioxidul de carbon separat poate fi valorificat sau evacuat în atmosferă. Soluţia apoasă de oxid de etilenă este introdusă într-o coloană de stripare, de unde se separă oxidul de etilenă brut, de apă, care este reintrodusă în circuit. Oxidul de etilenă brut este fie purificat prin distilare, în cazul în care se doreşte obţinerea unui oxid de etilenă de mare puritate, fie este trimis direct la instalaţia de hidratare, pentru obţinerea etilenglicolilor.

Prin hidratarea directă a oxidului de etilenă cu apă în exces, rezultă un amestec de etilenglicol, dietilenglicol şi trietilenglicol, în proporţii ce variază în funcţie de condiţiile de lucru. Procedeul permite, de asemenea obţinerea unui etilenglicol de mare puritate, apt pentru fabricarea fibrelor poliesterice.

Procedeul descris este industrializat în 37 de instalaţii în funcţiune, şapte alte noi instalaţii fiind în curs de construcţie. Noile măsuri de tehnica securităţii instalaţiilor, împreună cu îmbunătăţirile aduse în tehnologia de separare a produselor, introduse în ultimul timp, fac, după aprecierea autorilor, ca acest procedeu să devină foarte competitiv.

d. Procedeul Snamprogetti

Acest procedeu constă din obţinerea oxidului de etilenă, prin oxidarea etilenei cu oxigen sau cu aer, urmată de obţinerea glicolilor, prin hidratarea oxidului de etilenă. Ca şi în procedeele anterior descrise, etilena este oxidată într-un reactor cu fascicul tubular, în prezenţă de catalizator pe bază de argint. Căldura de reacţie este preluată printr-un fluid care circulă în spaţiul intertubular şi este valorificată sub formă de abur. Gazele rezultate din reactor sînt trecute printr-un absorber, în care oxidul de etilenă este reţinut în apă sub formă de soluţie. Gazele neabsorbite sînt recirculate în reactor, dacă ca agent de oxidare se foloseşte oxigenul, după ce în prealabil sînt purificate de bioxidul de carbon rezultat ca subprodus la oxidarea etilenei. Dacă în proces se foloseşte aerul ca agent de oxidare, gazele reziduale de la absorbţia oxidului de etilenă sînt trecute printr-un al doilea reactor şi printr-o a doua coloană de absorbţie. Soluţia de oxid de etilenă brut este introdusă într-o coloană de stripare, de unde se recuperează oxidul de etilenă brut. Apa separată este răcită şi recirculată în coloana de absorbţie.

Oxidul de etilenă pur se obţine prin distilarea oxidului de etilenă brut. Dacă se urmăreşte obţinerea glicolului, oxidul de etilenă brut este trimis în reactorul de hidratare, în amestec cu un exces de apă. Din reactor rezultă un amestec de mono-, di- şi trietilenglicol, în proporţiile dorite, în funcţie de parametrii de lucru folosiţi. Cei trei glicoli se separă prin distilare. Procedeul descris este aplicat într-o instalaţie de 40 000 t/an, amplasată în Sicilia, într-o instalaţie de 24 000 t/an, amplasată la Bratislava, în Cehoslovacia, şi într-o instalaţie de 30 000 t/an, amplasată la Varşovia.

39. *CAUCIUCUL ETILENPROPILENIC*

Procedeul Bunawerke Hüls

Acest procedeu permite, folosind un catalizator de tip Ziegler obţinerea următoarelor tipuri de cauciucuri:

1) cauciucul etilenpropilenic cu o viteză de vulcanizare ce depinde de cantitatea de peroxid folosită;

2) terpolimerul etilen-propilen-diciclopentadienă cu o viteză de vulcanizare normală;

3) terpolimerul de tipul etilen-propilen-etilidennorbornen cu viteză mare de vulcanizare;

4) terpolimerul de tipul etilen-propilen-etilidennorbornen cu viteză foarte mare de vulcanizare.

Toate cele 4 tipuri de polimeri sînt obţinuţi cu ajutorul unui proces continuu de polimerizare într-o singură fază.

În acest proces, monomerii folosiţi ca materii prime, în amestec cu catalizatorii Ziegler, constînd dintr-un compus de alchilaluminiu şi un compus de vanadiu, precum şi cu modificatori, sînt introduşi în mediu de hexan în reactorul de polimerizare. Căldura de reacţie este preluată de evaporarea solventului, care după răcire se reintroduce în reactor. Soluţia de polimer rezultată este spălată cu apă pentru eliminarea catalizatorului rezidual. Într-un vas de separare, în care este introdusă masa de reacţie după spălare, emulsia formată se separă în două straturi: unul apos, care se elimină, şi altul de ciclohexan, ce conţine polimerul sub formă de soluţie.

După filtrare şi stabilizare, soluţia de polimer este introdusă într-o instalaţie de evaporare, din care se separă solventul şi monomerii nepolimerizaţi, prin antrenare cu vapori. Solventul este recirculat după ce a fost uscat în prealabil. Pentru separarea granulelor de cauciuc se foloseşte un filtru-şnec, de unde acestea sînt trecute printr-un uscător cu şnec la un granulator. Eliminarea materiilor volatile din granule se realizează prin uscarea acestora cu ajutorul unui uscător cu pat fluidizat, care funcţionează cu aer cald. Procedeul este aplicat industrial în R. F. Germania.

M.L.

(continuare în nr. 4)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

romanian chemical fertilizers

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

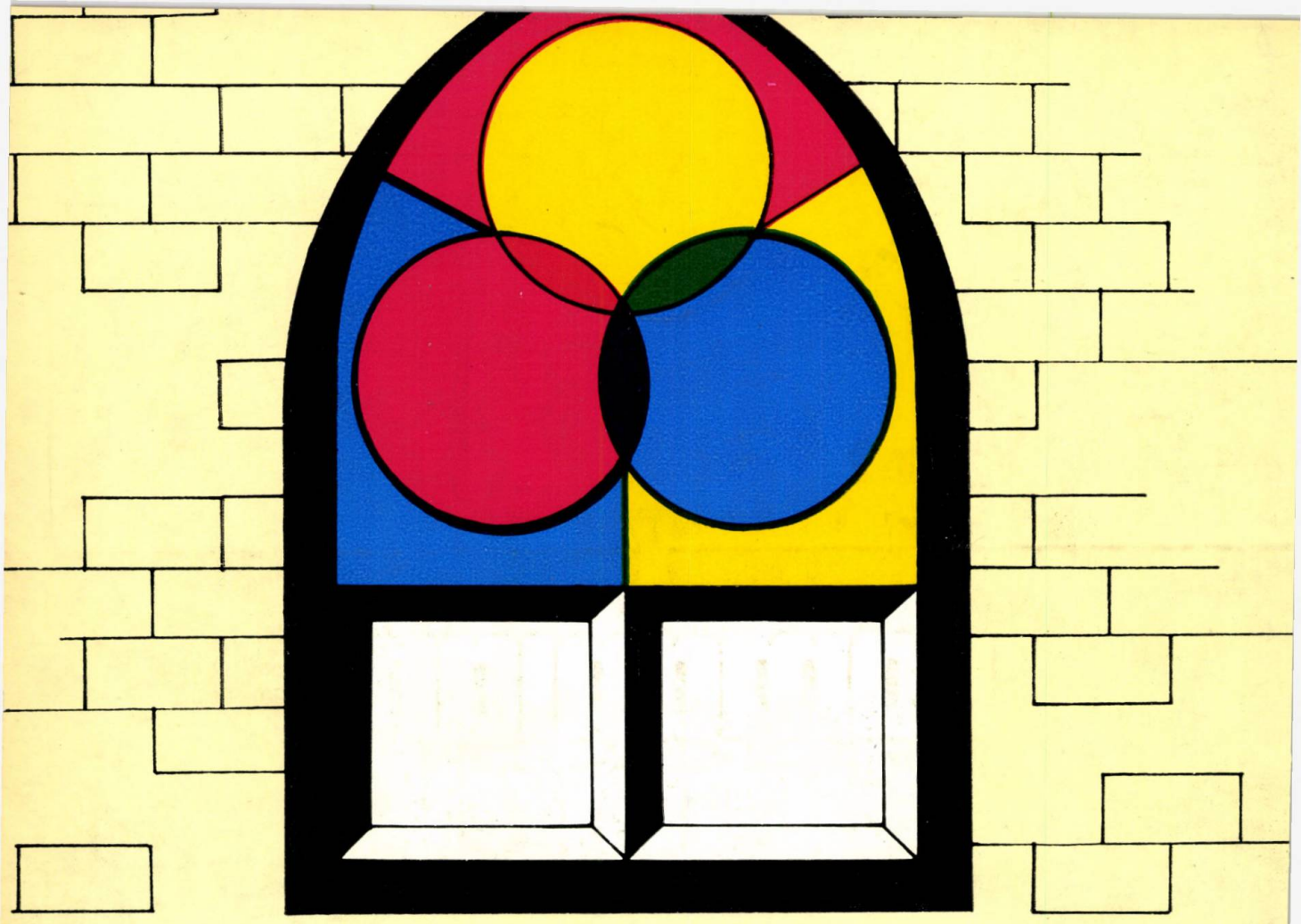
- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

1983 MAI 2

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
- about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. • Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697 • P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

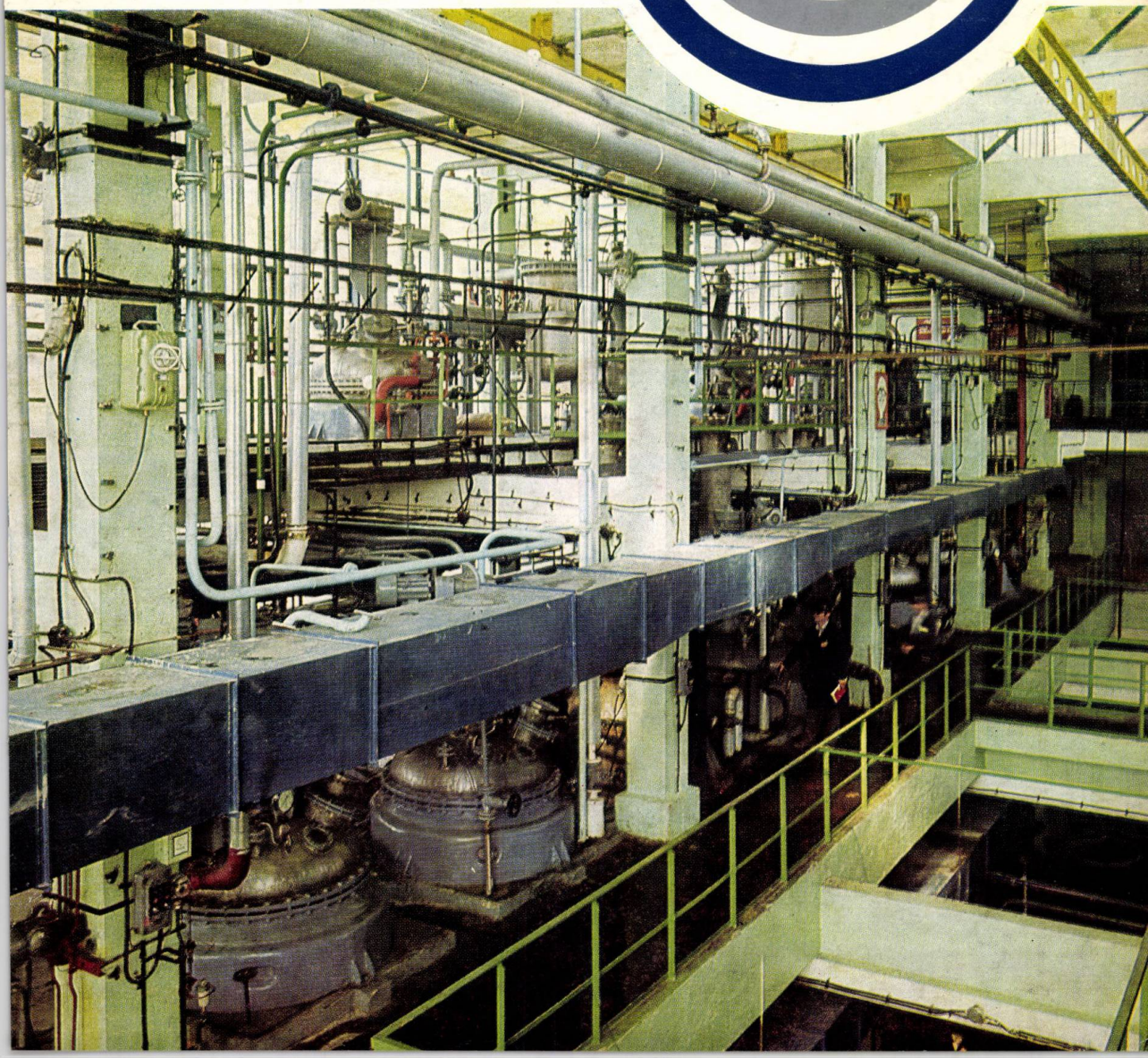
E 1446
04

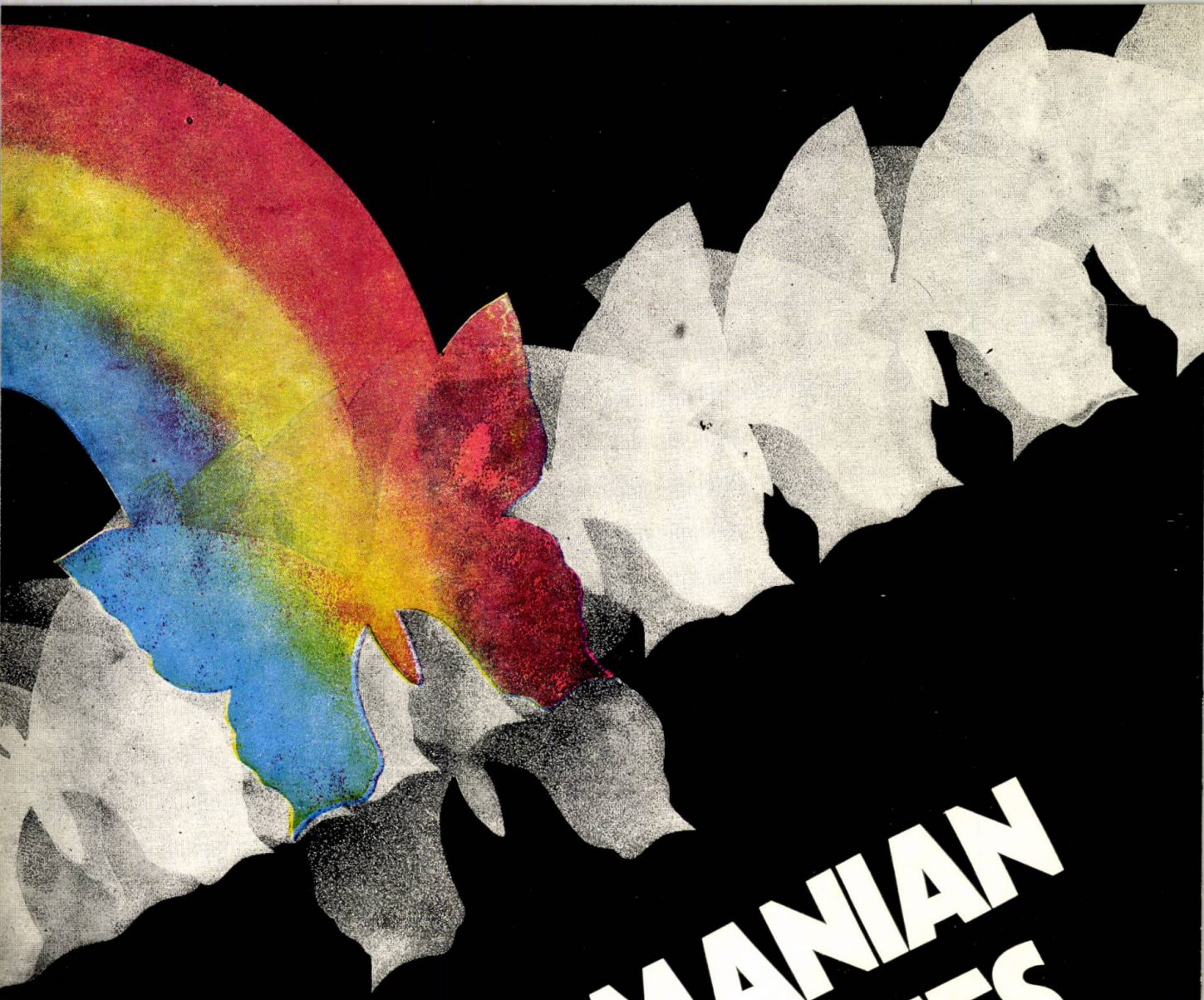
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

aprilie 1983
vol. 34 pag. 289—384
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (4) 289—384 (1983)

4





ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

aprilie 1983
vol. 34 pag. 289—384
Chem. Abstr.:
RCBUAU 34 (4) 289—384 (1983)

4

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

G. POP, G. MUSCA, E. POP, D. HERGHELEGIU și P. TOMI
Cercetări în domeniul sintezei catalitice a olefinelor pe aluminosilicați cristalini. IV. Conversia catalitică a metanolului pe mordeniți sintetici modificați 293

M. GHIȚĂU, M. CIOPEC și O. PÎNTEA
Studiul reacției dien de obținere a anhidridei tetrahidroftalice. Aspecte termochimice 299

A. LUPU, L. A. ION și I. FLOREA
Amine alifatice. II. Considerații asupra cineticii procesului de hidrogenare a nitrililor alifatici 306

I. SĂNDULESCU, XU YANDONG și V. PÎRVULESCU
Hidrogenarea stirenului pe catalizatori de Pd și Pd—Mn/γ—Al_2O_3 311

P. ONU, D. GÂNJU și V. ABABI
Obținerea mordenitului dealuminizat 314

D. AXENTE, V. MERCEA, M. ABRUDEAN și A. BÂLDEA
Purificarea catalitică a amestecului gazos dintr-un laser de tip TEA cu CO_2 în circuit închis 321

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, M. FATHI, R. BALACI și M. PÎRVU
Influența temperaturii de calcinare asupra rezistenței la uzură și a proprietăților de textură ale catalizatorului pentru oxidarea SO_2 325

M. PECULEA și S. SCHITEA
Instalație de distilare izotopică cu pompă de căldură 330

V. SOMOGHI
Dimensionarea tehnologică optimă a răcitoarelor cu aer utilizate în industria petrochimică 336

G. IONESCU, F. MATEI și A. DUCA
Contribuții la studiul oxidării electrochimice a ionului CN^- 342

V. POPESCU, T. BURUIANĂ, I. BEȘTIUC, S. IDRICEANU și A. CARACULACU
Determinarea conținutului de acid cianhidric în produsele de piroliză și ardere a rășinilor de filtrare 347

G. BEIZADEA și E. ROMAN
Coroziunea galvanică a cuplului cupru—bronz cu aluminiu în medii simulînd condițiile din sol 350

E. HOPÎRTEAN, F. KORMOS și V. POPESCU
Electrozi metalici indigeni utilizabili în controlul epurării apelor reziduale de la galvanizări 353

V. RADCENCO și A. DOBROVICESCU
Cercetări privind interdependența între ireversibilitatea proceselor funcționale și consumul specific de energie al compresorului cu piston cu două trepte de comprimare. I 357

SCURTE COMUNICĂRI

A. TÁNCZOS
Determinarea rapidă a conținutului de sulf din fonte și oțeluri indirect prin metoda fotocolorimetrică 363

● Cronică 313, 371 ● Noutăți pe meridiane 365 ● Documentare 375 ● Din țările socialiste 373 ● Recenzii 292, 298, 305, 310, 324, 329, 349, 362, 364, 374 ● Brevete 335, 361

COPERTA : Fabrica de medicamente TERAPIA, Cluj-Napoca. Aspect interior.

CONTENTS

G. POP, G. MUSCĂ, E. POP, D. HERGHELEGIU, P. TOMI

Catalytic Synthesis of Olefines on Crystallin Aluminosilicates. IV. Methanol Catalytic Conversion of Modified Synthetic Mordenites 293

M. GHIŢĂU, M. CIOPEC, O. PÎNTEA

Study of Dien Reaction for Obtaining Tetrahydrophthalic Anhydride. Thermochemical Aspects 299

A. LUPU, L. A. ION, I. FLOREA

Aliphatic Amines. II. Considerations on the Process of Aliphatic Nitriles Hydrogenation Kinetics 306

I. SĂNDULESCU, XU YANDONG, V. PÎRVULESCU

Styrene Hydrogenation on $Pd/\gamma Al_2O_3$ and $Pd\text{-}Mn/\gamma Al_2O_3$ Catalysts 311

P. ONU, D. GÂNJU, V. ABABI

Manufacturing of Dealuminized Mordenite 314

D. AXENTE, V. MERCEA, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA

Catalytic Purification of the Gas Mixture from a TEA Sealed CO^- Laser 321

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, M. FATHI, R. BALACI, M. PÎRVU

Influence of Calcination Temperature on the Resistance to Wear and on the Texture Characteristics of the Catalyst for SO_2 Oxidation 325

M. PECULEA, S. SCHITEA

Installation of Isotopic Distillation with Heat Pump 330

V. SOMOGHI

The Optimum Technological Sizing of Refrigerators with Air Used in the Petrochemical Industry 336

G. IONESCU, F. MATEI, A. DUCA

Contributions to the Study of the Anodic Oxidation of the CN^- Ion 342

V. POPESCU, T. BURUIANĂ, I. BEŞTIUC, S. IDRICEANU, A. CARACULACU

Determination of the Hydrocyanic Acid Content in the Products of Filtration Resins Pyrolysis and Burning 347

G. BEIZADEA, E. ROMAN

Galvanic Corrosion of the Copper-bronze with Alluminium in Environments Simulating the Soil Conditions 350

E. HOPÎRTEAN, F. KORMOS, V. POPESCU

Indigeneous Redox Electrodes Used in the Control of Purification of Waste Waters from Galvanization 353

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Study on the Interdependance Between the Irreversibility of Working Processes and the Energy Specific Consumption of the Piston Compressor with Two Compression Stages. I 357

BRIEF REPORTS

A. TÁNCZOS

Rapid Determination of the Sulpfur Content from Indirect Irons and Steels by the Photocolorimetric Method 363

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 12—202, România

COVER: Terapia Drugs Plant – Cluj-Napoca. Inside View.

СОДЕРЖАНИЕ

Г. ПОП, Г. МУСКЭ, Е. ПОП, Д. ХЕРГЕЛЕДЖИУ, П. ТОМИ

Исследования в области каталитического синтеза олефинов на кристаллических алюминосиликатах. IV. Каталитическое превращение метанола на модифицированных синтетических морденитах 293

М. ГИЦЭУ, М. ЧОПЕК, О. ПЫНТЯ

Изучение реакции диен получения тетрагидрофталевого ангидрида. Термохимические аспекты 299

А. ЛУПУ, Л. А. ИОН, И. ФЛОРЕА

Алифатические амины. II. Соображения о кинетике процесса гидрирования алифатических нитрилов 306

И. СЭНДУЛЕСКУ, КСУ ЯНДОНГ, В. ПЫРВУЛЕСКУ

Гидрирование стирола на катализаторах $Pd/\gamma Al_2O_3$ и $Pd\text{-}Mn/\gamma Al_2O_3$ 311

П. ОНУ, Д. ГЭНЖУ, В. АБАБИ

Получение дезалюминизированного морденита 314

Д. АКСЕНТЕ, В. МЕРЧА, М. АРБРУДЯН, А. БЫЛДЯ

Каталитическая очистка газообразной смеси лазера типа TEA с CO_2, в замкнутом обороте 321

И. БАЛАСАНЬЯН, К. КАЛИСТРУ, М. ФАТИ, Р. БАЛАЧ, М. ПЫРВУ

Вдияние температуры кальцинирования на сопротивление на износ и текстурные свойства катализатора окисления SO_2 325

М. ПЕКУЛЯ, С. СКИТЯ

Установка изотопной дистилляции с тепловым насосом 330

В. ШОМОГИ

Оптимальный технологический расчет воздушных холодильников, применяемых в нефтехимической промышленности 336

Г. ИОНЕСКУ, Ф. МАТЕЙ, А. ДУКА

Вклад в изучение электрохимического окисления иона CN^- 342

В. ПОПЕСКУ, Т. БУРУЯНЭ, И. БЕШТЮК, С. ИДРИЧАНУ, А. КАРАКУЛАКУ

Определение содержания синильной кислоты в продуктах пиролиза и сжигания фильтровальных смол 347

Г. БЕИЗАДЯ, Е. РОМАН

Гальваническая коррозия пары медь-бронза с алюминием в средах, симулирующих условия в почве 350

Е. ХОПЫРТЯН, Ф. КОРМОШ, В. ПОПЕСКУ

Металлические электроды отечественного производства, применяемые в очистке сточных вод гальванизации 353

В. РАДЧЕНКО, А. ДОБРОВИЧЕСКУ

Исследование взаимосвязи между необратимостью функциональных процессов и потреблением энергии двухступенчатого поршневого компрессора сжатия. I 357

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ТАНЧОШ

Ускоренное определение содержания серы в чугунах и промежуточных сталях фотоколориметрическим методом 363

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

ОБЛОЖКА: Предприятие Терапия Клуж-Напока. Внутрении Вид.

INHALT

G. POP, G. MUSCĂ, E. POP, D. HERGHELEGIU, P. TOMI

Untersuchungen im Bereich der kathalytischen Synthese der Olefine auf kristallinen Aluminiunsilikaten. IV. Kathatytische Konversion des Methanols auf modifizierten synthetischen Mordeniten 293

M. GHIȚĂU, M. CIOPEC, O. PÎNTEA

Untersuchung der Dienreaktion für die Gewinnung des Tetrahydrophthalsäurenhydrids. Thermochemische Betrachtungen 299

A. LUPU, L. A. ION, I. FLOREA

Aliphatische Amine. II. Betrachtungen über die Kinetik des Hydrierungsprozesses der aliphatischen Nitrile 306

I. SĂNDULESCU, XU YANDONG, V. PÎRVULESCU

Hydrierung des Styrols auf $Pd/\gamma Al_2O_3$- und $Pd\text{-}Mn/\gamma Al_2O_3$- Kathalysatoren 311

P. ONU, D. GÂNJU, V. ABABI

Herstellung des aluminiumfreien Mordenits 314

D. AXENTE, V. MERCEA, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA

Kathalytische Reinigung des Gasgemisches aus einem Lasser des Types TEA mit CO_2, im geschlossenen Kreislauf 321

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, M. FATHI, R. BALACI, M. PÎRVU

Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Verschleissfestigkeit und die Textureingenschaften des Kathalysators für die SO_2 Oxydation 325

M. PECULEA, S. SCHITEA

Wärmepumpenanlage für die Isotopdestillation 330

V. SOMOGHI

Optimale technische Dimensionierung der in der petrochemischen Industrie verwendeten Luftkühler 336

G. IONESCU, F. MATEI, A. DUCA

Beiträge zur Untersuchung der elektrochemischen Oxydation des CN^-—Ions 342

V. POPESCU, T. BURUIANĂ, I. BEȘTIUC, S. IDRICEANU, A. CARACULACU

Bestimmung des Cyansäuregehaltes in den Pirolyse- und Verbrennungsprodukten der Filtrierungsrückstandharze 347

G. BEIZADEA, E. ROMAN

Galvanische Korrosion der Vereinigung Kupfer-Bronze mit Aluminium in Medien, die die Bodenbedingungen simulieren 350

E. HOPÎRTEAN, F. KORMOS, V. POPESCU

Herkömmliche, zur Kontrolle des Reinheitsgrades der Galvanisierungsabwässer verwendbare Metallelektroden 353

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Untersuchungen betreffend den Zusammenhang zwischen der Irreversibilität der Funktionsprozesse und dem spezifischen Energiebedarf des Kolbenkompressors mit zwei Druckstufen. I 357

KURZBERICHTE

A. TÁNCZOS

Schnelle Bestimmung des Schwefelgehalts aus Gusseisen und indirekten Stahl durch die photokalorimetrische Methode 363

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevne nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Arznnimittelfabrik Terapia Cluj-Napoca. Innenansicht

SOMMAIRE

G. POP, G. MUSCĂ, E. POP, D. HERGHELEGIU, P. TOMI

Recherches au domaine de la synthèse catalytique des oléfines sur aluminosilicates cristallins. IV. Conversion catalythique du méthanol sur mordénites synthétiques modifiés 293

M. GHIȚĂU, M. CIOPEC, O. PÎNTEA

Etude de la réaction diène d'obtention de l'anhydryde tetrahydrophtalique. Aspects thermodinamiques 299

A. LUPU, L. A. ION, I. FLOREA

Amines aliphatiques. II. Considérations sur la cinétique du processus d'hydrogénation des nitriles aliphatiques 306

I. SĂNDULESCU, XU YANDONG, V. PÎRVULESCU

Hydrogénation du styrène sur catalyseurs Pd et $Pd\text{-}Mn/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 311

P. ONU, D. GÂNJU, V. ABABI

Obtention du mordénite déaluminisé 314

D. AXENTE, V. MERCEA, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA

Purification catalytique du mélange gazeux dans un laser de type TEA à CO_2, en circuit fermé 321

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, M. FATHI, R. BALACI, M. PÎRVU

Influence de la température de calcination sur la résistance à l'usure et sur les propriétés de texture du catalyseur pour l'oxydation du SO_2 325

M. PECULEA, S. SCHITEA

Installation de distillation isotopique à pompe de chaleur 330

V. SOMOGHI

Calcul des dimensions technologiques optimales des refroidisseurs à air utilisés dans l'industrie pétrochimique 336

G. IONESCU, F. MATEI, A. DUCA

Contributions à l'étude de l'oxydation électrochimique de l'ion CN^- 342

V. POPESCU, T. BURUIANĂ, I. BEȘTIUC, S. IBRICEANU A. CARACULACU

Détermination du contenu en acide cyanhydrique des produits de pyrolyse et de combustion des résines de filtration 347

G. BEIZADEA, E. ROMAN

Corrosion galvanique du couple cuivre-bronze à aluminium en milieux qui simulent les conditions du sol 350

E. HOPÎRTEAN, F. KORMOS, V. POPESCU

Electrodes métalliques indigènes utilisables au contrôle de l'épuration des eaux résiduaires des galvanisations 353

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Recherches concernant l'interdépendance entre l'irréversibilité des processus fonctionels et la consommation spécifique d'énergie du compresseur à piston à deux étages de compression. I 357

BRÉVES COMMUNICATIONS

A. TÁNCZOS

Détermination rapide du contenu en soufre des fontes et aciers indirectement par la méthode photocalorimétrique 363

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

LA COUVERTURE: Fabrique de médicaments Terapia—Cluj-Napoca. Aspect intérieur

recenzii

M. IOVU: **Chimia organică** Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1982, 600 pag.

Cartea reprezintă o încercare reuşită de a prezenta într-un volum mic problemele fundamentale ale chimiei organice moderne, cuprinzînd atît latura descriptivă, cît şi latura teoretică privitoare la mecanisme de reacţie, stereochimie etc. Lucrarea, este redactată concis, iar clasificarea compuşilor organici se face pe funcţiuni, această clasificare fiind adoptată de majoritatea profesorilor care au predat chimia organică în România.

In prima parte, se tratează probleme de chimie organică fizică, fiind prezentate succint metodele de separare şi purificare a compuşilor organici, metode de analiză, proprietăţi şi constante fizice, îndeosebi metode spectrale de caracterizare, folosind spectrele în ultraviolet şi vizibil, în infraroşu, Raman, de rezonanţă magnetică protonică, de rezonanţă paramagnetică electronică şi de masă. La aceste metode se face apel în părţile a III-a şi a IV-a ale cursului, în care, pe lîngă proprietăţile fizice şi chimice ale fiecărei clase de compuşi, sînt prezentate şi caracterizări spectrale.

În partea a II sînt tratate principalele clase de compuşi organici, hidrocarburi, compuşi halogenaţi, hidroxilici, carbonilici, carboxilici, derivaţi ai acidului carbonic, acizi halogenaţi, hidroxiacizi, nitroderivaţi, amine, aminoacizi, aminoalcooli şi aminofenoli şi compuşi organici cu sulf, siliciu, fosfor şi arsen, compuşi organometalici.

În partea a III-a sînt cuprinse capitole speciale referitoare la compuşi polifuncţionali, ca hidraţii de carbon sau compuşi heterociclici, compuşi naturali cu schelet poliizoprenic, coloranţi şi compuşi macromoleculari.

Un index alfabetic uşurează mult găsirea compuşilor, metodelor sau procedeelor care interesează pe cititor.

În ediţia a II-a, revizuită, problemelor de stereochimie li s-a acordat un capitol separat, iar la alte capitole s-au adăugat subcapitole noi de interes actual, cum este cel intitulat „prostaglandine"

De asemenea, la ediţia a II-a, pentru fixarea noţiunilor noi şi autoverificarea însuşirii lor, precum şi pentru lărgirea domeniilor tratate, fiecare capitol este însoţit de aplicaţii sub formă de exerciţii şi probleme, grupate într-o anexă la sfîrşitul cărţii.

NELIA MIHĂILĂ

M. FREUND, R. CSIKÓS, S. KESZTHELÉI, Gy. MÓZES: Paraffin Products. Properties, Technologies, Applications. **Produse parafinice. Proprietăţi, tehnologii, aplicaţii.** Vol. 14 Seria Developments in Petroleum Science. Akadémiai Kiadc, Budapest, 1982, 335 pag.

În această carte se prezintă parafinele obţinute din petrol care sînt lichide sau solide la temperatura ambiantă, alcanii gazoşi la această temperatură nefiind luaţi în discuţie. Cartea este scrisă ca o monografie a acestor produse parafinice, evidenţiindu-se aspectele importante legate de structură, proprietăţi fizico-chimice, tehnologie şi domenii de aplicaţii. Parafinele lichide, $C_{10}-C_{18}$, sînt obţinute din kerosine şi din fracţiunile uleioase obţinute prin distilarea hidrocarburilor brute la presiune atmosferică. Parafinele solide la temperatura camerei, sau cerurile parafinice, conţin $C_{18}-C_{30}$ şi se obţin din uleiurile de ungere, din reziduurile de distilare rezultate la distilarea în vacuum a hidrocarburilor brute şi din depunerile solide acumulate în tancuri şi conducte, în timpul depozitării şi transportului produselor petroliere brute. În carte, termenul de parafine lichide şi ceruri parafinice solide este utilizat numai în acest sens. Redactată prin sistematizarea unui bogat material documentar de specialitate, cartea cuprinde trei părţi distincte.

Partea I tratează proprietăţile chimice, cristalografice şi fizice ale parafinelor lichide şi cerurilor parafinice, prezentînd detaliat nomenclatura cerurilor parafinice cu structuri cristaline diferite. De asemenea, sînt discutate structura şi comportarea chimică a alcanilor, individuali şi în amestec, iar cerurile parafinice, pe lîngă proprietăţile fizice de stare, sînt caracterizate şi prin proprietăţi specifice (reologice, electrice, termice, optice, adezive etc.).

Partea a doua este afectată prezentării tuturor aspectelor legate de fabricarea cerurilor parafinice din petrol. Astfel, sînt descrise procedeele de separare a cerurilor, evidenţiindu-se rolul structurii cristaline a acestora în procesul de separare. Ca o problemă importantă este tratată purificarea cerurilor parafinice brute, în acest sens fiind descrise procedee de purificare, cum ar fi: tratarea cu hidrogen, tratarea cu chimicale şi procedeul de adsorbţie. În încheierea acestei părţi sînt descrise şi caracterizate diferite amestecuri de parafine solide.

Ultima parte descrie un bogat cîmp de aplicaţii şi utilizări ale cerurilor parafinice. Printre utilizările directe ale acestora sînt menţionate cele din cadrul industriei alimentare şi din agricultură din industria hîrtiei şi chibriturilor, la fabricarea unei game diverse de articole de gospodărie şi produse cosmetice, precum şi din alte domenii, ca: metalurgie, industria ceramică, construcţii de maşini, industria cauciucului, unde cerurile parafinice sînt utilizate direct, fără altă prelucrare chimică etc. Sînt prezentate şi utilizările cerurilor parafinice ca materie primă în industria chimică. Astfel, se fac cunoscute utilizările produselor obţinute prin clorurare, sulfoclorurare, oxidare şi descompunere termică a parafinelor; se descriu fabricarea proteinelor şi acizilor organici din hidrocarburi prin biosinteză, şi interesul acestora pentru cercetare şi industrie.

Pe plan mondial, contribuţia cerurilor parafinice raportată la totalul de produse petroliere este mică (0,06%), rămînînd nesemnificativă chiar dacă se adaugă la aceasta şi parafinele cu masă moleculară mică, dar varietatea foarte mare a utilizărilor parafinelor solide şi lichide face ca importanţa economică a acestora să devină evidentă. Din acest motiv, prin tematica abordată, această carte este binevenită.

Importanţa şi valoarea practică a cărţii constau şi în prezentarea unui bogat material ilustrativ, cuprinzînd multe grafice, tabele sinoptice şi scheme tehnologice de principiu.

Prin tematică şi prezentare îngrijită, la un nivel ştiinţific corespunzător, cartea se adresează cercetătorilor şi inginerilor din domeniul petrochimiei, studenţilor şi tuturor celor ce se specializează în acest domeniu.

D. ŞOTCĂ

GRIGORE POP
GAVRIL MUSCA
ECATERINA POP
DOINA HERGHELEGIU
PAVEL TOMI

Cercetări în domeniul sintezei catalitice a olefinelor pe aluminosilicați cristalini

IV. Conversia catalitică a metanolului pe mordeniți sintetici modificați*

C.Z. 66.097.3

Se studiază proprietățile catalitice ale mordeniților sintetici cu rapoarte molare $SiO_2 : Al_2O_3$ cuprinse între 12 și 100 și influența schimbului ionic al formei H a mordenitului cu K, Cu, Ag, Be, Mg, Ba, La, Mn și Co. Se pune, de asemenea, în evidență influența adaosurilor de CrO_3, MoO_3, WO_3 și Sb_2O_3 în matricea pe bază de Al_2O_3 a catalizatorilor. Formarea olefinelor $C_2 — C_4$ este favorizată de schimbul ionic cu Mg și de modificarea cu Sb_2O_3.

The catalytic properties of synthetic mordenites having mole ratios of SiO_2:Al_2O_3 in the range 12—100 were studied and the influence of the ionic exchange of the H form of mordenite with K, Cu, Ag, Be, Mg, Ba, La, Mn and Co on them. The influence of CrO_3, MoO_3, WoO_3, and Sb_2O_3 addings to the catalysts basis matrix is rendered evident. The forming of C_2—C_4 olefines is enhanced by the ionic exchange with Mg and by the modification with Sb_2O_3.

Изучались каталитические свойства синтетических морденитов, имеющих молярное соотношение $SiO_2 : Al_2O_3$ от 12 до 100, а также влияние ионного обмена морденита в состоянии H с K, Cu, Ag, Be, Mg, Ba, La, Mn, Co. Выявлено влияние добавок CrO_3, MoO_3, WO_3 и Sb_2O_3 в матрицу на основе Al_2O_3 катализаторов. Ионный обмен с Mg и модифицирование Sb_2O_3 благоприятно влияют на образование олефинов C_2—C_4

Reducerea continuă a disponibilului de țiței pe piața mondială și, mai ales, perspectiva epuizării acestei materii prime în următoarele decenii au făcut ca în ultimii ani cercetările în domeniul obținerii hidrocarburilor sintetice să se bucure de un interes în continuă creștere.

Metanolul, care poate fi obținut din resurse variate, disponibile pentru perioade îndelungate de timp, cum sînt gazele naturale, cărbunii, biomasa regenerabilă și, de asemenea, reziduurile organice, poate substitui în viitor hidrocarburile din țiței, atît în scopuri energetice, cît și pentru sinteza de materii prime de bază pentru industria chimică, în principal olefinele și hidrocarburile aromatice.

Mattox [1] a observat pentru prima dată formarea de cantități mici de olefine $C_2—C_5$ în cursul reacției de deshidratare a metanolului pe zeoliți NaX. Această reacție surprinzătoare a fost ulterior confirmată de numeroși autori care au utilizat tipuri foarte diferite de catalizatori [2—5].

Numărul mare de cercetări întreprinse în acest domeniu după anul 1975, legate, fără îndoială, de accentuarea crizei petrolului, au arătat că reacția poate fi realizată pe un număr mare de zeoliți sintetici ca atare sau modificați, din clasa chabazitei, erionitului, zeolitului T, zeolitului ZK-5 [6], zeoliți H-ZSM-5 modificați cu B, Mg, P [7], Sb [8], zeolit H-ZSM-5 diluat în matrice de Al_2O_3 [9], zeolit H-ZSM-34 și offretite [10], sită moleculară 13 X modificată cu Mn și Mg [11], zeoliți sintetici în rețeaua cărora aluminiul a fost înlocuit cu arsen [12], bor sau stibiu [13]. Prezintă, de asemenea, activitate catalitică în reacția de conversie a metanolului la olefine substanțele solide cu proprietăți acide din clasa sulfaților metalici [14], heteropoliacizilor cu wolfram $H_3PW_{12}O_4$ și $H_4PW_{12}O_{40}$ [15] sau sărurile de pirazoniu ale acizilor fosfowolframici [16].

Date referitoare la distribuția de produse în funcție de parametrii de reacție [17], caracteristicile procesului de dezactivare a catalizatorilor [18], mecanismul de reacție pe catalizatorul H-ZSM-5 modificat cu fosfor [19] și o încercare de analiză cinetică [20] au fost recent comunicate. Tehnologia de obținere a etenei prin conversia catalitică a metanolului a fost, de asemenea, analizată comparativ cu procesele actuale bazate pe hidrocarburi din țiței, ajungîndu-se

Nota a III-a a apărut în Rev. Chimie nr. 5, 1982, p. 446.

Dr. ing. GRIGORE POP, ing. GAVRIL MUSCA, ing. DOINA HERGHELEGIU și dr. chim. PAVEL TOMI, ICECHIM, Institutul de energetică chimică și biochimică — București.
Dr. ing. ECATERINA POP, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.

la concluzia că, alături de costul petrolului şi al metanolului, factorul esenţial care determină economicitatea procedeului este selectivitatea în etenă [21, 22].

Un număr mare de studii şi brevete este consacrat conversiei catalitice a metanolului în hidrocarburi lichide, în scopul obţinerii benzinelor din metanol.

Cu toate acestea, în literatură nu au fost publicate studii sistematice referitoare la influenţa compoziţiei catalizatorilor asupra activităţii şi selectivităţii lor în reacţiile de transformare a metanolului în hidrocarburi.

În studiile publicate referitoare la modificarea zeolitului HY prin schimb ionic cu Pt, Pd, Ni şi Zn [23] şi a CaY cu Ni, Cr şi Pb [24] se ajunge la concluzia că transformarea metanolului în parafine C_2-C_5 are loc pe catalizatorii în care activitatea hidrogenată a componentei metalice nu depăşeşte 100 ore^{-1}.

Hasagulicova şi colaboratorii [25] cercetează influenţa principalilor parametri de reacţie asupra distribuţiei produselor la conversia metanolului pe zeoliţi de tip ZSM-5, forma Na şi H, la rapoarte SiO_2:Al_2O_3 în zeolit de 20 şi 40. Forma Na a zeolitului şi rapoarte în SiO_2:Al_2O_3 mari favorizează formarea olefinelor.

Itoh şi colaboratorii [26] au studiat modificarea distribuţiei produselor de reacţie la conversia metanolului pe forma H a mordenitului schimbat ionic cu Li, Na, K, Rb, Ca şi La. Prin schimb ionic cu metale alcaline se micşorează randamentele în produse C_2-C_3 şi cresc cele în produse C_4 şi hidrocarburi aromatice; Ca şi La au acelaşi efect, dar într-o mai mică măsură. Modificări importante au fost observate şi în repartiţia metilbenzenilor, ajungîndu-se la concluzia că distribuţia de produse poate fi controlată prin schimb ionic. Fenomenul a fost atribuit modificărilor care apar în proprietăţile acide ale catalizatorilor, evidenţiate prin aciditatea Brönsted. Într-adevăr, acidităţi mici, în jur de 10, conduc la un raport etenă : etan > 20 în fracţiune C_2, în schimb valori mari ale acidităţii Brönsted, apropiate de 30, măresc procentul global de fracţiune C_2, micşorînd, totodată, raportul etenă : etan. Evident, Itoh şi colaboratorii au studiat un număr prea mic de variabile pentru a putea formula generalizări.

Distribuţia produselor în reacţia de conversie a metanolului şi vitezele de reacţie sînt influenţate, de asemenea, de morfologia cristalelor mordenitului [5] şi de tehnica de schimb ionic, un schimb ionic rapid al H cu K în mordenit determinînd micşorarea procentului de penta- şi hexametilbenzeni [27].

În continuarea cercetărilor referitoare la sinteza catalitică a olefinelor [28—30], în această lucrare se prezintă rezultatele obţinute la studiul reacţiei de conversie a metanolului pe catalizatori mordenitici modificaţi prin schimb ionic şi în matrice, în scopul sintezei olefinelor inferioare.

Partea experimentală

Metodele utilizate la prepararea catalizatorilor şi compoziţia acestora au fost prezentate în lucrările anterioare [28—30].

Catalizatorii, sub formă de granule cilindrice cu diametrul egal cu 1,5 mm şi lungimea 2—4 mm, au fost amestecaţi în proporţie de 1:1 cu granule de sticlă şi încărcaţi într-un reactor din sticlă termorezistentă cu diametrul egal cu 20 mm şi volumul util de 10 cm^3 catalizator. Reactorul a fost încălzit electric.

S-a lucrat cu metanol p.a., alimentat cu o pompă dozatoare pe la partea superioară a reactorului, constituită dintr-o zonă de vaporizare şi de supraîncălzire. Temperatura s-a controlat cu ajutorul unui termocuplu semiminiaturizat Cromel—Alumel, montat axial în centrul stratului catalitic. Creşterea de temperatură în stratul catalitic, în condiţiile de lucru utilizate, şi anume: viteză spaţială în jur de 1 l metanol/l catalizator·h, exprimată ca metanol lichid, presiune atmosferică şi temperaturi cuprinse între 350 şi 450°C, a fost de maximum 10°C.

Produsele de reacţie au fost răcite într-un condensator cu apă, la 15—20°C, fracţiunea necondensată sub formă gazoasă a fost colectată într-un gazometru de sticlă gradat, iar fracţiunea condensată, constituită din două straturi, apos şi organic, a fost măsurată separat. Cele trei fracţiuni au fost analizate cromatografic.

În condiţiile de lucru descrise, dimetileterul se repartizează în toate cele trei fracţiuni, fracţiunea necondensată conţine hidrogenul, oxidul de carbon şi hidrocarburile C_1-C_5, stratul condensat organic conţine hidrocarburile C_{5+}, iar stratul condensat apos, apa de reacţie şi metanolul netransformat.

Analiza cromatografică a fazei gazoase s-a efectuat pe trei coloane: o coloană externă de alumină dezactivată Alcoa F-11, cu granulaţia de 60—80 mesh, dezactivată cu ulei siliconic DC-200, 1%, cu lungimea de 30 cm, diametrul interior de 4 mm, încălzită la 180°C, care separă etanul de etenă.

În continuare, proba se distribuie între două coloane paralele: una de silicagel Dawison 60—80 mesh, cu lungimea de 2,5 m şi diametrul de 4 mm, care efectuează separarea hidrogenului, a oxidului de carbon şi a metanului şi care este cuplată la detectorul de termoconductibilitate, şi, a doua coloană de bis-2-metoxiadipat 20% pe chromosorb P de 60—80 mesh, cu lungimea de 4 m şi diametrul de 4 mm, cuplată la detectorul de ionizare în flacără, care separă hidrocarburile C_1-C_6 şi dimetileterul.

Distribuţia între cele două coloane se face printr-un T şi o capilară de distribuţie, cu lungimea de 30 cm şi diametrul interior sub 1 mm. Proba este introdusă printr-un ventil cu şase căi şi o pipetă de 2 ml. Semnalele de la cei doi detectori se înregistrează simultan pe un înregistrator cu două peniţe. Ca gaz purtător se utilizează argonul. După introducerea probei în cromatograf se aşteaptă eluarea hidrogenului la detectorul de conductibilitate termică şi se cuplează încălzirea coloanei externe. După eluţia metanului se opreşte peniţa detectorului de conductibilitate şi se pune în funcţiune peniţa detectorului de ionizare în flacără, după eluţia propenei, termostatul cromatografului se programează cu 8°C/min, pînă la 70°C. Ordinea de eluţie a componenţilor este: metan, etan, etenă, propan, propenă, izobutan, acetilenă, *n*-butan, 1+izobutenă, *trans*-butenă-2, izo-

pentan, *cis*-butenă-2, 1,3-butadienă, *n*-pentan, dimetileter, 1-pentenă, 2-metilbutenă-1, *trans*-pentenă-2, *cis*-pentenă-2, 2-metilbutenă-2, izohexan, *n*-hexan, izopren, *trans*-piperilenă, *cis*-piperilenă, ciclopentadienă.

Faza organică condensată s-a analizat pe o coloană cu o lungime de 2,5 m şi diametrul interior egal cu 3 mm, umplută cu 3,5% OV-17 impregnat pe Gas chrom Q cu granulaţia de 60—100 mesh.

Analiza se efectuează pe detectorul de ionizare în flacără, gaz purtător azot, temperatură programată 6°C/min, pînă la 150°C. Începerea programării se face după eluţia benzenului. Ordinea de eluţie a hidrocarburilor aromatice C_6-C_{12} şi timpii de retenţie stabiliţi pe bază de etaloane, sînt: benzen, toluen, $m+p$-xilen, *o*-xilen, mezitilen, pseudocumen, hemimeliten, duren, izoduren, prehniten, pentametilbenzen, metilnaftaline, hexametilbenzen, dimetilnaftaline.

Analiza fazei condensate apoase se face pe o coloană de 4 m, cu diametrul interior de 3 mm, folosindu-se ca fază staţionară tris-ciano-etoxipropan, gazul purtător fiind azotul, iar analiza făcîndu-se pe detectorul de ionizare în flacără. Ordinea de eluţie a componenţilor este: dimetileter, metanol. Pentru calculul cromatogramelor se utilizează etaloane cu concentraţie cunoscută.

Cocsul s-a determinat gravimetric, prin ardere în curent de aer pe eşantioane de catalizator cocsat timp de o oră, la 450°C, cu vapori de metanol.

Durata unei experienţe a fost de o oră, după care catalizatorii au fost regeneraţi timp de două ore, cu aer, la 450°C. Bilanţul de materiale s-a închis în limitele 100 $\pm$ 5%. În condiţiile de lucru descrise, conversia globală a metanolului a fost de peste 80%.

S-au cercetat următoarele tipuri de catalizatori mordenitici:

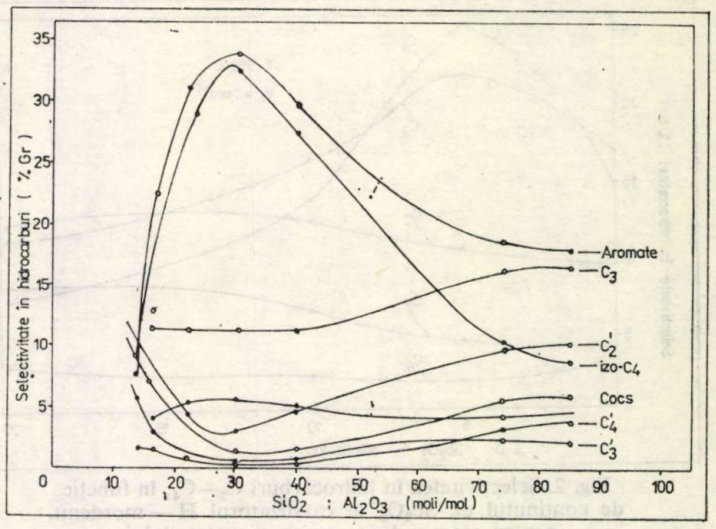


Fig. 1. Selectivitatea în hidrocarburi în funcţie de raportul molar SiO_2: Al_2O_3 din mordeniţii sintetici, pentru reacţia de conversie catalitică a metanolului.

1) forma HM a mordeniţilor sintetici, cu raport molar SiO_2:Al_2O_3 cuprins între 12 şi 100. În continuare modificările au fost făcute pe mordenitul cu raport SiO_2:Al_2O_3 egal cu 70;

2) forma HM a mordenitului sintetic modificat prin schimb ionic, în proporţie de 50%, cu K, Cu, Ag, Be, Mg, Ba, La, Mn, Co;

3) forma HM a mordenitului sintetic modificat în matrice cu cantităţi variabile de Sb_2O_3;

4) forma HM a mordenitului sintetic modificat prin schimb ionic cu Ag în proporţie de 50% şi modificat în matrice prin adaosuri de CrO_3, MoO_3, WO_3 şi Sb_2O_3;

5) forma HM a mordenitului sintetic modificat prin schimb ionic, în proporţii variabile, cu Mn.

Selectivităţile în produse sînt exprimate în % greutate, raportate la gruparea CH_2 din metanol, restul moleculei reactantului fiind constituit din apă, care se regăseşte în produsele de reacţie.

Tabelul 1

EFECTUL SCHIMBULUI IONIC ASUPRA SELECTIVITĂŢII ÎN PRODUSE, ÎN REACŢIA DE CONVERSIE A METANOLULUI PE MORDENIŢI SINTETICI ($T = 350°C$; $V_\varphi = 1 \cdot h^{-1}$).

Nr. crt.	Selectivitatea în produse (% gr. faţă de CH_2)	Catalizatori													
		HM	KM	CuM	AgM	BeM	MgM	BaM	LaM	MnM	CoM	AgM+ CrO_3	AgM+ MoO_3	AgM+ WO_3	AgM+ SO_3O_3
1	Hidrogen	0,07	0,10	1,06	0,65	0,08	0,10	0,05	0,04	0,08	0,14	0,85	0,22	0,76	0,12
2	Metan	4,94	4,78	2,22	3,04	2,58	4,02	2,47	1,98	1,84	1,84	2,69	2,20	4,55	3,34
3	Etan	0,42	0,36	0,12	0,19	0,24	0,41	0,22	0,18	0,17	0,17	0,09	0,74	0,19	0,21
4	Etenă	9,75	5,31	4,92	6,26	4,86	16,19	6,43	5,15	6,98	4,87	4,68	2,25	7,56	10,23
5	Propan	17,29	13,11	6,25	9,34	14,06	18,32	11,54	9,97	1,27	9,43	2,59	16,87	6,64	7,35
6	Propenă	4,65	2,35	2,45	3,49	2,43	7,47	1,84	1,47	3,49	3,47	9,25	6,40	7,68	7,11
7	Izobutan	9,11	21,99	20,39	19,35	30,77	8,43	20,55	23,31	37,83	23,83	17,27	28,17	16,52	10,65
8	*n*-Butan	5,62	4,31	2,39	2,67	4,28	6,73	4,08	3,43	4,36	3,64	1,30	6,42	2,43	3,10
9	Butene	2,93	1,18	0,88	1,43	0,63	3,42	0,60	0,54	1,20	0,95	2,72	3,21	3,29	3,14
10	Izopentan	2,92	5,89	4,95	5,15	6,22	3,61	4,91	5,39	9,07	6,16	7,44	8,94	5,21	4,32
11	*n*-Pentan	0,68	0,42	0,28	0,36	0,43	0,63	0,43	0,30	0,58	0,47	0,19	0,66	0,22	0,39
12	Dimetileter	1,07	0,51	0,54	0,63	1,18	6,78	0,83	1,23	1,15	0,82	0,30	1,35	0,73	1,11
13	Fracţiune C_5-C_6	1,03	1,33	1,32	1,01	1,12	1,61	0,84	0,70	1,89	1,12	1,51	2,52	3,04	1,85
14	Fracţiune C_{7+}	40,74	37,10	51,32	45,48	30,10	21,39	44,30	45,36	29,00	42,08	48,13	18,77	40,33	46,20
15	Cocs	1,07	1,27	0,91	0,95	1,01	0,89	0,91	0,94	1,10	1,01	0,99	1,28	1,35	0,89

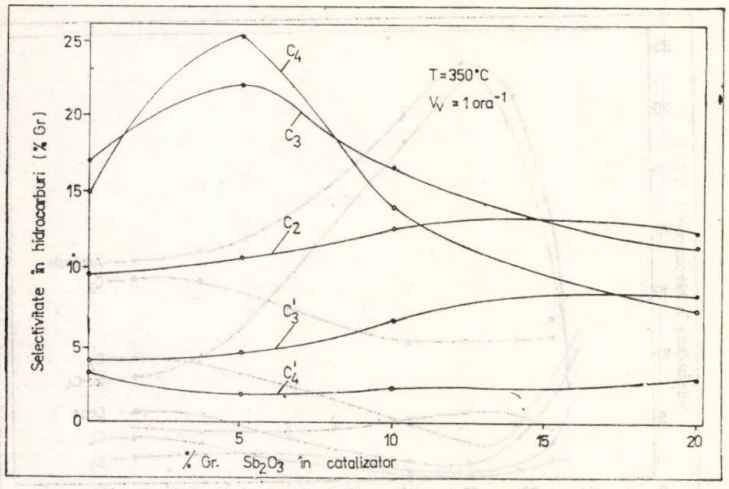


Fig. 2. Selectivitatea în hidrocarburi C_2—C_4, în funcție de conținutul de Sb_2O_3 în catalizatorul H — mordenit, pentru reacția de conversie a metanolului.

Rezultate și discuții

Variația selectivității în principalele produse de reacție în funcție de raportul molar SiO_2:Al_2O_3 în forma HM a mordenitului sintetic este prezentată în figura 1.

Prin modificarea raportului SiO_2:Al_2O_3 în mordenit, curbele de selectivitate pentru etenă, propenă și butene trec prin valori minime, iar hidrocarburile aromatice, izobutanul și cocsul, prin maxime bine conturate. Este interesant de semnalat că în domeniul de rapoarte molare SiO_2:Al_2O_3 de 20—40 curbele de selectivitate în produsele de reacție, la conversia catalitică a metanolului, trec prin valori extreme, curbele care sintetizează proprietățile de cracare în reacțiile hidrocarburilor pe aceiași catalizatori prezintă forme similare [28], iar curbele aciditate Lewis—raport molar SiO_2:Al_2O_3 și aciditate Brönsted — raport molar SiO_2:Al_2O_3 trec în același domeniu prin maxime caracteristice [31]. Aciditățile moderate ale zeoliților catalizează, deci, reacțiile primare, de formare a olefinelor inferioare, în timp ce aciditățile ridicate favorizează reacțiile secundare de disproporționare și aromatizare a olefinelor. Catalizatori mordenitici potriviți pentru sinteza olefinelor prin conversia metanolului pot fi obținuți prin evitarea domeniului critic de aciditățile rezultat la dezaluminizarea zeolitului de bază. Influența caracterului și a aranjamentului mutual al centrilor acizi și bazici în cursul transformării alcoolilor pe catalizatori solizi a fost semnalată anterior și în alte cazuri [32, 33].

Datele din tabelul 1, în care sînt prezentate selectivitățile în produsele de reacție de la conversia metanolului pe catalizatori mordenitici modificați prin schimb ionic cu cationi metalici din grupele sistemului periodic al elementelor și prin adaos de oxizi metalici în matrice arată, în mod evident, că factorul acid nu este singurul care determină proprietățile catalitice ale zeolitului.

Modificarea formei HM a mordenitului prin schimb ionic cu cationi metalici determină, în general, micșorarea de aproape două ori a selectivității în etenă și creșterea conținutului în parafine saturate C_3—C_5 și fracțiune lichidă C_{6+}, cu singura excepție a mordenitului schimbat ionic cu Mg, catalizator pe care selectivitatea în etenă este aproximativ dublă, comparativ cu valoarea obținută pe mordenitul nemodificat. Creșteri semnificative ale selectivității se constată pe acest catalizator și în cazul propenei și al butenelor. Efecte similare se evidențiază și în cazul modificării catalizatorilor mordenitici prin adaosuri de Sb_2O_3 în matricea zeolitului. După cum rezultă din figura 2, creșterea conținutului de Sb_2O_3 în catalizator determină creșterea aproape proporțională a selectivității în olefine inferioare, în principal în etenă.

Efectul este similar cu cel descris de Kaeding și Butter la otrăvirea cu compuși ai fosforului a zeolitului H-ZSM-5 [19]. Determinarea acidității catalizatorilor a arătat, într-adevăr, o micșorare a acidității Brönsted în cazul modificării cu Sb_2O_3, în timp ce catalizatorul mordenitic schimbat ionic cu Mg a prezentat aciditățI Lewis și Brönsted de aproape două ori mai mari comparativ cu forma H a mordenitului. Este de așteptat ca aceste diferențieri să fie determinate de modificarea intensității cîmpului electrostatic al zeolitului prin introducerea în rețeaua lui a cationilor metalici. Rolul cîmpului electrostatic asupra desfășurării reacțiilor alcoolilor pe zeoliți a mai fost discutat anterior [34, 35]. B e r a n și J i r i [36] estimează prin calcul schimbările în structura electronică a metanolului și dimerului său sub influența cîmpului electrostatic al zeoliților. Cîmpuri de intensități $F = 2-6.10^{10}$ V/m determină disociația legăturii C—O, cu formarea de specii CH_3 și CH_3O; la intensități mai mari de 8.10^{10} V/m este favorizată apariția speciilor CH_2O și CH_2. Fiecare din aceste specii pot determina evoluții specifice ale

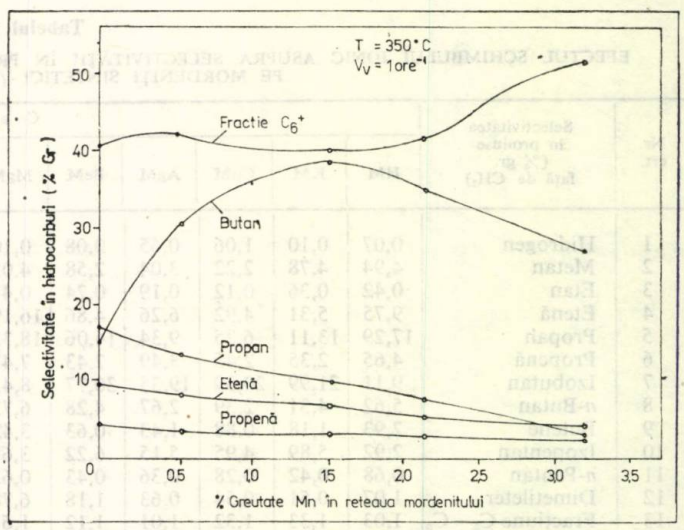


Fig. 3. Selectivitatea în hidrocarburi, în funcție de conținutul de Mn în catalizatorul H—Mn—mordenit, pentru reacția de conversie a metanolului.

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR DE REACȚIE ÎN FAZA CONDENSATĂ ORGANICĂ, OBȚINUTĂ LA CONVERSIA CATALITICĂ A METANOLULUI

Compoziția, % gr.	Catalizator			
	HM	CoM	MnM	BaM
Hidrocarburi alifatice	21,35	8,44	11,45	12,86
Benzen	1,48	0,73	0,21	0,05
Toluen	1,85	3,25	1,61	0,10
m + *p*-Xilen	1,52	6,64	5,15	0,34
o-Xilen	1,98	2,37	2,39	0,42
Mesitilen	1,26	4,76	4,23	1,14
Pseudocumen	2,49	10,96	7,08	2,73
Hemimeliten	1,22	1,67	1,32	0,35
Duren	1,61	10,18	7,85	3,30
Izoduren	3,92	14,11	14,85	10,58
Prehniten	0,99	3,95	4,87	1,43
Pentametilbenzen	52,56	20,55	27,28	50,71
Hexametilbenzen	5,83	10,28	10,98	14,67
Naftaline	1,94	2,11	0,76	1,32
TOTAL	100	100	100	100

Tabelul 3

COMPOZIȚIA REPREZENTATIVĂ A PRODUSELOR DE REACȚIE LA CONVERSIA METANOLULUI PE CATALIZATORI MORDENITICI CU COMPOZIȚIA OPTIMIZATĂ (% MOL).

Hidrogen	1,48
Metan	3,10
Etan	1,65
Etenă	33,02
Propan	20,59
Propenă	11,54
Izobutan	13,48
n-Butan	5,32
1 + izobutenă	1,21
trans-Butenă-2	0,95
cis-Butenă-2	0,65
Izopentan	4,60
n-Pentan	0,64
1-Pentenă	0,06
Izopentene	0,57
n-Pentene-2	1,39
Hexani	0,37
n-Hexenă-1	0,13
n-Hexenă-2	0,09
TOTAL	100

procesului de conversie catalitică a metanolului și schimbări în distribuția produselor de reacție.

Influența modificării cîmpului electrostatic asupra selectivității în produse, la conversia catalitică a metanolului, a fost pusă în evidență prin variația concentrației cationului schimbat ionic în mordenitul de Mn. Se menționează că Mn nu modifică practic aciditatea Brönsted a mordenitului de bază. Se presupune că tăria cîmpului electrostatic, ca și susceptibilitatea magnetică [37], este proporțională cu concentrația cationului în rețeaua mordenitului (fig. 3).

După cum rezultă din curbele de selectivitate prezentate în diagramele din figura 3, prin creșterea conținutului de Mn în rețeaua mordenitului selectivitatea în olefine inferioare scade, butanul trece printr-un maxim, iar fracțiunea de hidrocarburi condensate C_{6+} printr-un minim. Cîmpurile electrostatice crescătoare favorizează, deci, reacțiile de polimerizare a olefinelor și, de asemenea, reacțiile de disproporționare cu formarea de hidrocarburi parafinice saturate și hidrocarburi aromatice.

În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele reprezentative referitoare la distribuția hidrocarburilor aromatice din faza organică, condensată, date care demonstrează posibilitatea controlului compoziției hidrocarburilor superioare, prin modificarea dimensiunilor porilor catalizatorilor mordenitici, așa cum au semnalat recent Itoh, Hattori și Murakami [26, 27].

Aceste rezultate demonstrează, de asemenea, selectivitatea de formă a mordenitului în domeniul metilbenzenilor C_9—C_{12}.

Prin aplicarea simultană a principiilor de modificare a mordenitului expuse, se pot obține catalizatori cu compoziție optimizată, pe care randamentul în olefine C_2—C_5 depășește 50% mol, raportat la gruparea CH_2 din metanol.

Prin recircularea la piroliză a fracțiunii saturate C_2—C_4, randamentul în olefine poate ajunge la 70% mol, din care 50% mol etenă (tabelul 3).

Concluzii

1. Modificarea mordenitului sintetic prin dezaluminizare, schimb ionic și adaosuri de oxizi metalici în matrice determină variații largi ale distribuției produselor în reacția de conversie catalitică a metanolului la hidrocarburi. Viteza globală a procesului se schimbă în limite înguste.

2. Selectivități ridicate în olefine inferioare, în principal etenă, sînt favorizate de un raport SiO_2:Al_2O_3 determinat, care să evite domeniul de maxim pe curbele de aciditate ale mordenitului, de schimbul ionic cu Mg și de modificarea matricei zeolitului cu Sb_2O_3.

3. Optimizarea compoziției catalizatorului mordenitic pe baza principiilor de modificare stabilite duce la selectivități în etenă de peste 30% mol, raportat la gruparea CH_2 din molecula metanolului, la conversii globale de peste 80%. Prin recircularea parafinelor C_2—C_4 la piroliză, selectivitatea în etenă crește la peste 50% mol.

Bibliografie

1. MATTOX, W. J., Brevet S.U.A. 3 036 134, 1962.
2. HELBA, E. I., LANDIS, P. S., J. Catal., **3**, 1964, p. 471.
3. VENUTO, P. B., LANDIS, P. S., Adv. Catal. **18**, 1968, p. 308
4. TOPCIEVA, D. V., ROMANOVSKI, B. V., PIGUZOVA L. I., THOANG, H., BIZREH, Y. W., Vestn. Mosk. Univ. Himia, **37**, nr 6, 1972, p. 640.
5. SWABB, E. A., GATES, B. C., Ind. Eng. Chem., Fundam, **11**, 1972, p. 540.
6. CHANG, C. O., LANG, W. H., SILVESTRI, A. J., Brevet S.U.A. 406 295, 1977.
7. KAEDING, W. W., Brevet S.U.A. 4 049 573, 1977.
8. BUTTER, S. A., Brevet S.U.A. 3 979 472, 1976.
9. LAGO, R. M., Brevet S.U.A. 4 025 572, 1977.
10. GIVENS, N. E., PLANK CH. J., ROSINSKI, E. J., Brevet S.U.A. 4 079 096, 1978.
11. WUNDER, F. A., ARPE, H. J., NACHENBERG, H., LEUPOLD, E. I., Brevet R.F.G. 2 755 229, 1979.
12. * * * BASF Aktiengesellschaft, Brevet R.F.G. 2 830 830, 1980.
13. MAROSI, L., STABENOV, J., SCHWARZMANN, M., Brevet R.F.G. 2 830 787, 1980.
14. HARGIS, D. C., WAHOE, L. J. (Ethyl Co.), Brevet S.U.A. 4 072 732, 1978.
15. ONO, Y., MORI, T., KEII, T., The Seventh Int. Congres on Catalysis, Tokyo, 1980, C-12.
16. KASAI, A., OKUMARA, T., MISONO, M., YONEDA, Y., Chemistry Letters, Chem. Soc. Japan, 1981, p. 449.
17. SINGH, B. B., LIN, F. N., ANTHONY, R. G., A.I.Ch.E — Meeting, Houston, apr. 1979.
18. SINGH, B. B., ANTHONY, R. G., Al 6-lea Simpozion de cataliză, Ottawa (Canada), August, 1979.
19. KAEDING, W. W., BUTTER, S. A., J. Catal., **61**, 1980, p. 155.
20. ANTHONY, R. C., SINGH, B. B., Chem. Eng. Comm., **5**, nr 4—5, 1980, p. 215.
21. ANTHONY, R. G., SINGH, B. B., Hydrocarbon Proc., mart. 1981, p. 85.
22. SHERWIN, M. B., Hydrocarbon Proc., mart. 1981, p. 79.
23. HOECHEVAR, S., ECHEVSKII, G.V., DRZAJ, B., IONE, K. G., React. Kinet. Catal. Lett., **13**, nr. 4, 1980, p. 425.
24. DAVIDOVA, N., SOPOV, D., JAEGER, N., Schulz — Ekloff, React. Kinet, Catal. Lett. **12**, nr. 2, 1979, p. 229.
25. HAŞAGULICOVA, N. S., HADJIEV, S. N., KUBASOV, A. A., Vestn. Mosk. Un-ta, Ser. 2, Himia, **22**, nr. 2, 1981, p. 156.
26. ITOH, H., HATTORI, T., MURAKAMI, Y., Zeitschrift Physik. Chem. Neue Folge, **125**, 1981, p. 259.
27. ITOH, H., HATTORI, T., MURAKAMI, Y., React. Kinet, Catal. Lett., **16**, nr. 2—3, 1981, p. 243.
28. POP, GR., PETRE, C., POP, E., TOMI, P., Neftehimia, **19**, nr. 4, 1979, p. 587.
29. POP, GR., MUSCA, G., POP, E., TOMI, P., IVĂNUŞ, G., Rev. Chimie, **32**, nr. 4, 1981, p. 317.
30. POP, GR., MUSCA, G., POP, E., TOMI, P., IVĂNUŞ, G., Rev. Chimie, **32**, nr. 5, 1981, p. 446.
31. MUSCA, M., GANEA, R., POP, E., BLUM, J., GOIDEA, N., ŞERBAN GH., „4th International Symposium on Heterogeneous Catalysis", Varna, 1979.
32. CHUVYLKIN, N. R., JIDOMIROV, G. M., KAZANSKII, V. B., Kin-i Kataliz, **14**, 1973, p. 943; **16**, 1975, p. 92.
33. SEDLACEK, J., J. Catal., **44**, 1976, p. 318.
34. ROBO, J. A., KASAI, P. H., Progress in Solid State Chemistry, J. O. Caldwin and G. Somorjai Eds., Pergamon. Oxford, **9**, 1975.
35. DEMPSEY, E., Proc. Molecular Sleves Conf., Soc. Chim. Ind., London, 1968, p. 293.
36. BERAN, S., JIRI, P., React. Kinet. Catal. Lett, **9**, nr. 4, 1978, p. 401.
37. * * * Date nepublicate.

Intrat în redacţie: 13.10.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Ac. Actinium. Supplement. Volume 1. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică.** Ac. Actiniu. Volum suplimentar 1. Springer Verlag, Berlin, 1981.

Volumul de bază despre actiniu, în cadrul Tratatului Gmelin, a apărut în anul 1942. Importanţa acestui element a crescut după 1970, mai ales datorită folosirii sale pentru baterii termoionice izotopice, sub forma izotopului ^{227}Ac. Acest izotop are un timp de înjumătăţire mic (21 ani) şi se poate obţine în cantităţi mari numai prin iradierea cu neutroni a ^{226}Ra.

Mînuirea actiniului în cantităţi de ordinul gramelor impune condiţii deosebite, în special măsuri de protecţie contra radiaţiilor. Separarea actiniului necesită procedee sofisticate, care au impus studierea amănunţită a chimiei ionului Ac^{3+} în soluţie.

Volumul este o monografie completă, care sintetizează cunoştinţele actuale despre actiniu, cuprinzînd literatura publicată pînă în anul 1980. Volumul a fost întocmit de un grup de specialişti din R.F.G. şi S.U.A. şi conţine în 316 pagini numeroase informaţii interesante, dintre care unele nu au apărut anterior decît în rapoarte interne şi preprinturi ale unor laboratoare nucleare, mai greu accesibile cercurilor largi de chimişti.

În primul capitol se prezintă istoria descoperirii actiniului (Debierne 1899, Giesel 1902) şi studiile iniţiale asupra produselor sale de dezintegrare, asupra descoperirii izotopilor actiniului şi a primelor procedee de obţinere artificială a acestui element. Se întîlnesc în acest capitol multe nume celebre ale unor oameni de ştiinţă, care la începutul secolului nostru au creat chimia elementelor radioactive.

În capitolul 2 se tratează prezenţa actiniului în natură. Cei trei izotopi naturali provin din dezintegrarea radioactivă a altor elemente: ^{227}Ac din ^{237}U; ^{228}Ac din ^{232}Th şi ^{225}Ac din ^{237}Np. Actiniul este prezent în toate minereurile radioactive naturale ale uraniului şi toriului.

În capitolul 3 se prezintă proprietăţile celor 24 izotopi cunoscuţi ai actiniului şi schemele lor de dezintegrare radioactivă. Acest capitol prezintă interes, mai ales, pentru fizicieni.

În capitolul 4 sînt descrise producerea, izolarea şi purificarea actiniului. Doar izotopul ^{227}Ac a fost obţinut în cantităţi de ordinul gramelor, alţi izotopi au fost obţinuţi doar în cantităţi infime. Dificultatea izolării actiniului reiese clar din faptul că o tonă de uraniu conţine (ca urmare a dezintegrării radioactive) doar 0,2 mg ^{227}Ac. Marie Curie a reuşit să izoleze circa 2 mg actiniu după mai mulţi ani de muncă intensă, împreună cu mai mulţi asistenţi şi colaboratori. Izotopul ^{227}Ac se poate obţine prin iradierea cu neutroni a izotopului ^{226}Ra. În procesele de separare a actiniului se folosesc extracţia cu solvenţi şi schimbul ionic.

În capitolul 5 se prezintă proprietăţile generale ale atomilor şi ionilor de actiniu: spectrele de emisie şi absorbţie, potenţiale de ionizare, proprietăţi termodinamice.

Chimia analitică a actiniului este descrisă în capitolul 6. Sînt prezentate metodele de separare prin precipitare (ca hidroxid, fluorură, fosfat, sulfat, oxalat, iodat), coprecipitare şi adsorbţie, prin cromatografie, schimb ionic cu răşini schimbătoare de ioni sau schimbători anorganici, cromatografie pe hîrtie şi electroforeză, extracţie lichid — lichid şi alte procedee. Sînt prezentate metodele de detecţie şi de identificare a actiniului prin metode radioactive, spectroscopice, măsurarea produselor de dezintegrare şi activare cu neutroni.

În capitolul 7 sînt prezentate utilizările actiniului: surse de căldură în generatorii electrici din sateliţi şi surse de neutroni. În capitolul 8 se prezintă măsurile de protecţie radiologică impuse în manipularea actiniului, în capitolul 9, farmacologia şi toxicologia actiniului, iar în capitolul 10 sînt descrise proprietăţile actiniului metalic (preparat prima dată în 1954 în cantitate de cîteva miligrame, prin reducerea trifluorurii cu litiu metalic). Compuşii actiniului, descrişi în capitolul 11, ocupă doar 6 pagini, ceea ce demonstrează gradul redus de cunoaştere a acestora.

Chimia actiniului în soluţia apoasă, descrisă în capitolul 12, este mai bine cercetată. Au fost studiate reacţiile de hidroliză şi formarea de complecşi cu liganzi organici şi anorganici. Un capitol aparte (capitolul 13) este dedicat extracţiei cu solvenţi din soluţii apoase. Din cauza capacităţii reduse a actiniului de a forma combinaţii complexe, extracţia cu solvenţi decurge numai în condiţii bine determinate de concentraţie şi *p*H. Cei mai buni reactivi de extracţie sînt tenoiltrifluoracetona şi acidul 2-etilhexilfosforic. În capitolul 14 sînt descrise proprietăţile de schimb ionic ale actiniului, iar în capitolul 15 sînt discutate alte reacţii în soluţie.

Volumul recenzat reflectă fidel cunoştinţele actuale despre chimia actiniului şi reprezintă, de fapt, singura monografie completă despre acest element, publicată pînă în prezent.

I. HAIDUC

MARIA GHIȚĂU
MIHAI CIOPEC
OCTAV PÎNTEA

Studiul reacției dien de obținere a anhidridei tetrahidroftalice. Aspecte termochimice

C.Z.: 547.584

Pe instalația de laborator destinată obținerii anhidridei tetrahidroftalice prin condensarea anhidridei maleice cu butadiena (sinteză dien) s-a realizat un montaj calorimetric diferențial, care a permis evaluarea entalpiilor de reacție la diverse temperaturi de lucru. Montajul calorimetric a fost etalonat în condiții apropiate de cele impuse de reacție. Rezultatele obținute au permis deducerea formei funcției de dependență a entalpiei de reacție în raport cu temperatura, pentru intervalul 65—90°C. Extrapolarea acestei curbe la condițiile standard duce la obținerea unei entalpii standard de reacție de —67,788 kcal/mol, care este în bună concordanță cu valoarea evaluată din entalpii de combustie experimentale.

The laboratory equipment used to obtain tetrahydrophtalic anhydride by malleic anhydride condensation with butadiene (diene synthesis) has been fitted with a differential calorimeter device to estimate the reaction enthalpy at different working temperatures. The calorimetric device has been calibrated under conditions close to those used in the reaction. The results obtained gave the possibility to deduce the shape of the enthalpy function depending on the reaction temperature in the range 65—90°C. The extrapolation of the curve to standard conditions lead to standard enthalpy of the reaction of — —67.788 kcal/mol which is in good agreement with the value obtained with experimental combustion enthalpies.

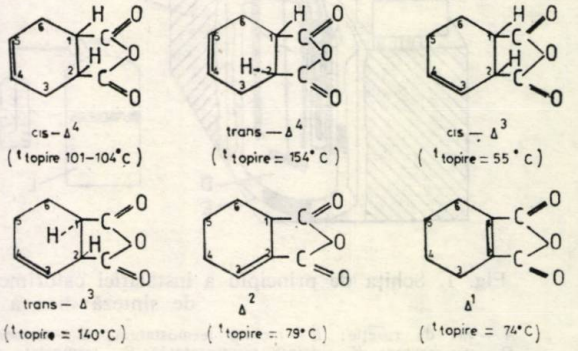
На лабораторной установке для получения тетрагидрофталевого ангидрида конденсацией малеинового ангидрида с бутадиеном (синтез диен) реализован монтаж дифференциальной калориметрии, позволяющий оценивать энтальпии реакции при различных рабочих температурах. Калориметрический монтаж был эталонирован в условиях, близких к требуемым реакцией. Полученные результаты позволили вывести форму функции зависимости энтальпии реакции от температуры в интервале 65—90°C. Экстраполированием кривой зависимости к стандартным условиям была получена стандартная энтальпия реакции, равная —67,788 Ккал/мол, что хорошо согласуется с оцененной экспериментальной энтальпией сгорания.

Solicitarea tot mai intensă a materialelor plastice și rășinilor în construcțiile civile, industriale și în electrotehnică, ridică, pe lîngă problema asigurării materiilor prime necesare, respectiv sintetizarea de noi substanțe organice și pe aceea a prelucrării industriale pînă la o formă de prezentare convenabilă consumatorilor: calități mecanice, electrice, termice și chimice deosebite.

Dintre materiile prime ce se folosesc în acest scop fac parte anhidridele acizilor dicarboxilici ca agenți de reticulare a rășinilor epoxidice. Una dintre anhidridele frecvent folosite în elaborarea fasonatelor de rășini poliesterice este și anhidrida tetrahidroftalică (ATHF), solicitată și ca materie primă pentru o gamă foarte variată de sinteze.

Ing. MARIA GHIȚĂU, Institutul de cercetări pentru inginerie tehnologică și proiectare rafinării — Ploiești.
Dr. chim. MIHAI CIOPEC și chim. OCTAV PÎNTEA, Institutul de petrol și gaze — Ploiești.

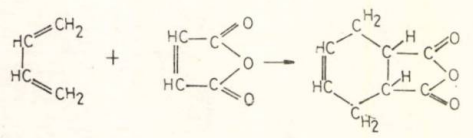
Se cunoaște că această anhidridă poate forma șase izomeri diferiți, patru dintre ei *trans* raportați la poziția dublei legături, și anume:



În mod frecvent se prepară izomerul *cis*-Δ^4, denumit și anhidridă *cis*-4 ciclohexen dicarboxilică, fiind cel mai utilizat ca atare în diverse sinteze, ca

materie primă pentru prepararea celorlalți izomeri, precum și pentru fabricarea anhidridei *cis*-hexahidroftalice, obținută prin hidrogenarea catalitică a ATHF.

Anhidrida *cis*-Δ^4 THF se obține în urma reacției Diels-Alder de cicloadiție 1,4 dintre 1,3-butadienă și anhidridă maleică (sinteză dien):



Anhidridă cis Δ^4 tetrahidroftalică

Această reacție, care produce izomerul Δ^4 cu randamente aproximativ cantitative, se efectuează în soluție (mediul de reacție este benzenul) sau în topitură; în aceste condiții, nu se produc izomerii Δ^1, Δ^2, Δ^3; aceștia pot fi obținuți prin izomerizarea anhidridei *cis*-Δ^4 THF în condiții catalitice severe [1—7].

Anhidrida *cis*-Δ^4 THF este solidă la temperatura camerei și parțial solubilă în rășinile epoxi, care sînt lichide la temperatura mediului ambiant. În urma cercetărilor efectuate s-a constatat că amestecuri în anumite proporții din izomerii menționați sînt lichide la temperatura camerei și pot fi folosite mai bine în unele aplicații (în special în electrotehnică) decît izomerul Δ^4 solid.

Partea experimentală

Reacția (1) pentru producerea anhidridei acidului *cis*-4-ciclohexen dicarboxilică este o reacție binecunoscută. Cu toate acestea, pentru a obține o anhidridă de înaltă puritate s-au întîmpinat dificultăți în dezvoltarea unui proces comercial, deoarece în timpul sintezei nu poate fi evitată formarea unor produse secundare nedorite (polibutadienă).

Îndepărtarea acestei impurități din produsul finit fiind foarte dificilă, s-a căutat să se evite sau să se diminueze formarea ei în cursul sintezei, conducînd reacția în prezența unui inhibitor de polimerizare ca, de exemplu, hidrochinona, diclorhidrochinonă sau *p-terț*-butilcatehină în proporție de 0,0005—0,1% față de anhidrida maleică [8]. De asemenea, în reacțiile Diels-Alder se recomandă utilizarea anhidridei maleice purificate; prezența acidului maleic poate produce izomerizarea dienei (C_4'' în cazul de față), modificînd astfel desfășurarea condensării ei cu anhidrida maleică, sau poate iniția polimerizarea dienei. Ca urmare, componenții de reacție, anhidrida maleică și butadiena utilizate, trebuie să aibă o puritate de minimum 99%.

Instalația de laborator afectată realizării sintezei anhidridei *cis*-Δ^4 THF în topitură este formată (fig. 1), dintr-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu un dispozitiv rapid de agitare, tub de aerisire a vasului de reacție, termometru și conductă de introducere a 1,3—C_4''. 1,3-Butadiena evaporată se alimentează printr-un contor de gaze și un vas de siguranță. Pentru încălzirea vasului de reacție se folosește o baie termostatată. Exotermicitatea reacției este con-

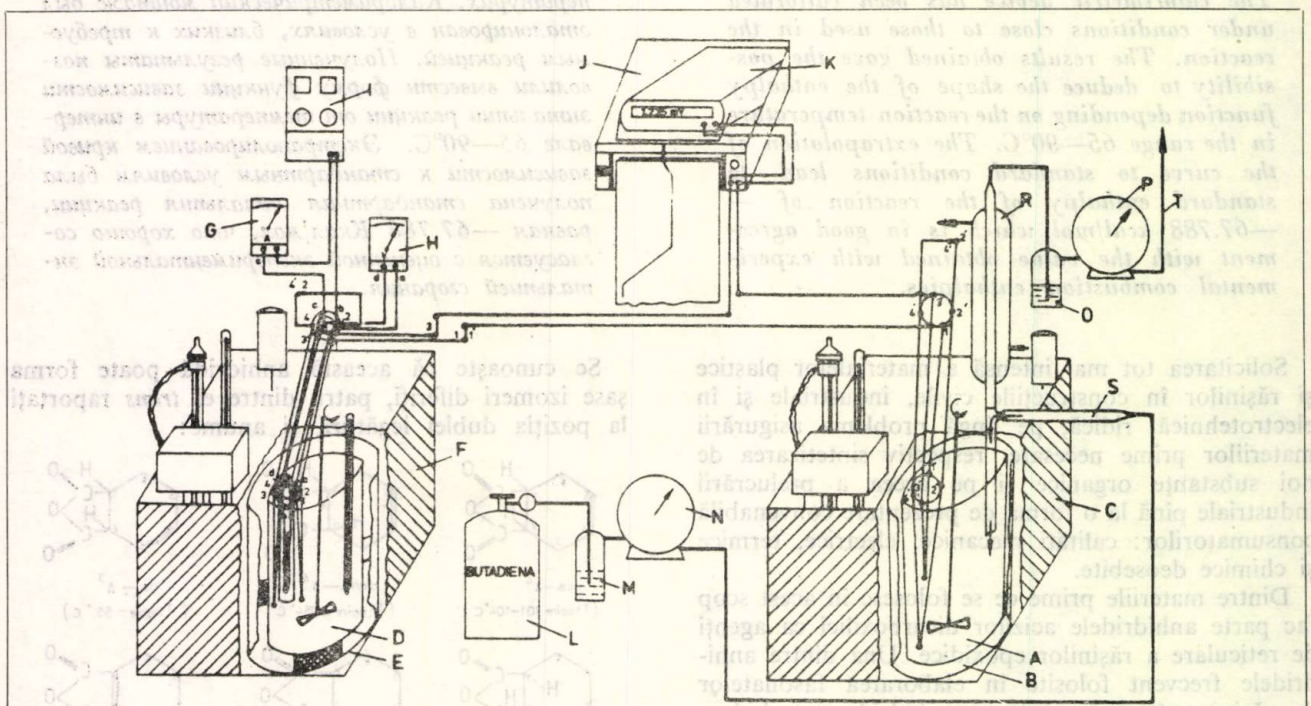


Fig. 1. Schița de principiu a instalației calorimetrice diferențiale pentru evaluarea efectului termic al reacției de sinteză dien a anhidridei tetrahidroftalice:

A — vas de reacție; *B* — incintă termostatată; *C* — termostat; *D* — vas-martor; *E* — incintă termostatată; *F* — termostat; *G* — ampermetru, clasă de precizie 0,2; *H* — voltmetru, clasă de precizie 0,2; *I* — sursă de tensiune continuă stabilizată; *J* — milivoltmetru înregistrator; *K* — voltmetru digital; *L* — butelie cu butadienă; *M* — vas de barbotare; *N* — debitmetru; *O* — vas de barbotare; *P* — debitmetru; *R* — refrigerent; *S* — intrarea butadienei în vasul de reacție; *T* — ieșirea gazului nereacționat; *a,b,c,d* — puncte de conexiune ale încălzitorului de calibrare; 1, 2, 3, 4 — puncte de conexiune ale bateriei de termocupluri montată în vasul-martor; 1', 2', 3', 4' — puncte de conexiune ale bateriei de conexiune montată în vasul de reacție.

trolată prin circulaţia apei de răcire prin serpentina de răcire a termostatului. Controlul consumului de butadienă se realizează prin citirea indicaţiilor contorului de gaze montat la tubul de aerisire al reactorului. Cînd se constată sfîrşitul reacţiei — debite egale la intrarea şi ieşirea C_4'' din instalaţie — se opreşte alimentarea cu C_4'' şi se continuă agitarea pentru aerisirea instalaţiei prin purjare cu azot. Aductul sub formă de topitură se colectează, după răcire se mojarează şi, dacă este cazul (pe baza rezultatului controlului analitic), se supune purificării într-o instalaţie de distilare sub vid.

Parametrii urmăriţi şi respectaţi pentru realizarea procesului de sinteză a anhidridei *cis*-Δ^4 THF sînt:

— raportul molar $\frac{\text{butadienă}}{\text{anh.maleică}} \cong \frac{1}{1}$, adică aproximativ echimolecular;

— temperatura de reacţie în limitele 110—120°C;

— durata reacţiei pentru asigurarea unei conversii economice — circa 8 h.

Compoziţia produsului sintetizat s-a determinat folosind o metodă volumetrică de dozare a anhidridei şi acidului tetrahidroftalic şi dozarea compuşilor maleici (anhidrida şi acidul) prin metoda polarografică.

ATHF preparată după metoda descrisă se utilizează la fabricarea răşinilor poliesterice nesaturate şi ca întăritor pentru răşinile epoxidice. Se mai utilizează la fabricarea anhidridei hexahidroftalice, amestecul lor fiind folosit ca întăritor al răşinilor epoxidice, cu aplicaţii în electrotehnică. Esterii monohidrici ai ATHF pot fi folosiţi ca plastifianţi şi agenţi de înmuiere pentru cauciuc. Alte domenii de utilizare a ATHF sînt: pentru detergenţi, emulgatori, intermediar pentru fabricarea de insecticide şi fungicide, industria coloranţilor şi produselor farmaceutice.

Transpunerea tehnologiei de fabricare a ATHF de la scara de laborator la micropilot şi, în sfîrşit, la instalaţia industrială presupune cunoaşterea mecanismului procesului chimic, ceea ce implică elucidarea unor aspecte legate de termodinamica şi cinetica reacţiei (1). În acest scop, s-a studiat reacţia

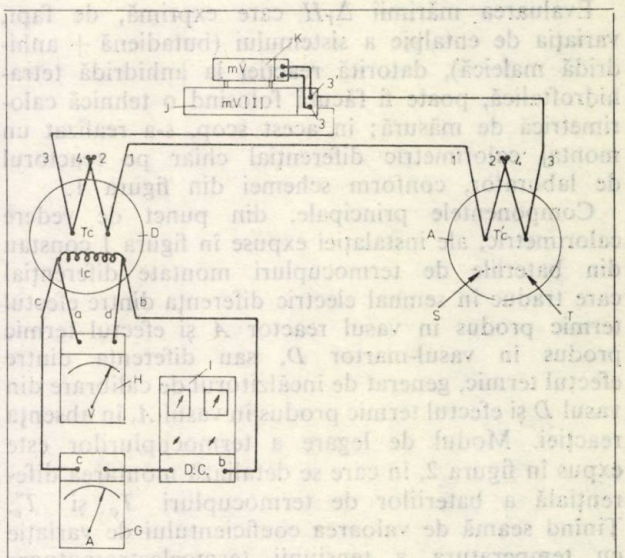


Fig. 2. Reprezentarea schematică a modului de legare a încălzitorului de calibrare şi a termocuplurilor pentru realizarea montajului calorimetric diferenţial: S — intrarea gazului de reacţie; T — ieşirea gazului de reacţie; I_c — încălzitorul de calibrare; a, b, c, d — punctele de conexiune ale încălzitorului de calibrare la aparatele de măsură; T_c — bateria de termocupluri din vasul-martor; 1, 2, 3, 4 — punctele de conexiune ale bateriei de termocupluri din vasul-martor; T'_c — bateria de termocupluri din vasul de reacţie; $1'$, $2'$, $3'$, $4'$ — punctele de conexiune ale bateriei de termocupluri din vasul de reacţie.

dien de obţinere a ATHF din punct de vedere termodinamic, evaluîndu-se efectele termice ce însoţesc reacţia folosind tehnici calorimetrice.

Evaluarea experimentală a efectelor termice de reacţie

Reacţia (1) de sinteză dien a ATHF are loc în fază eterogenă, butadiena gazoasă reacţionînd cu anhidrida maleică topită, ceea ce impune menţinerea vasului de reacţie la o temperatură superioară temperaturii de topire a anhidridei maleice (53°C). În aceste condiţii, se constată experimental că reacţia este puternic exotermă, fapt pentru care se impune eliminarea din sistem a energiei termice disipate de reacţie, pentru ca randamentul în produs util să fie maxim.

Pentru ca procesul de eliminare a energiei termice acumulate în timpul reacţiei să fie cît mai eficace, se impune cunoaşterea valorii numerice a energiei termice implicate în reacţie sau, altfel spus, entalpia de reacţie $\Delta_r H$.

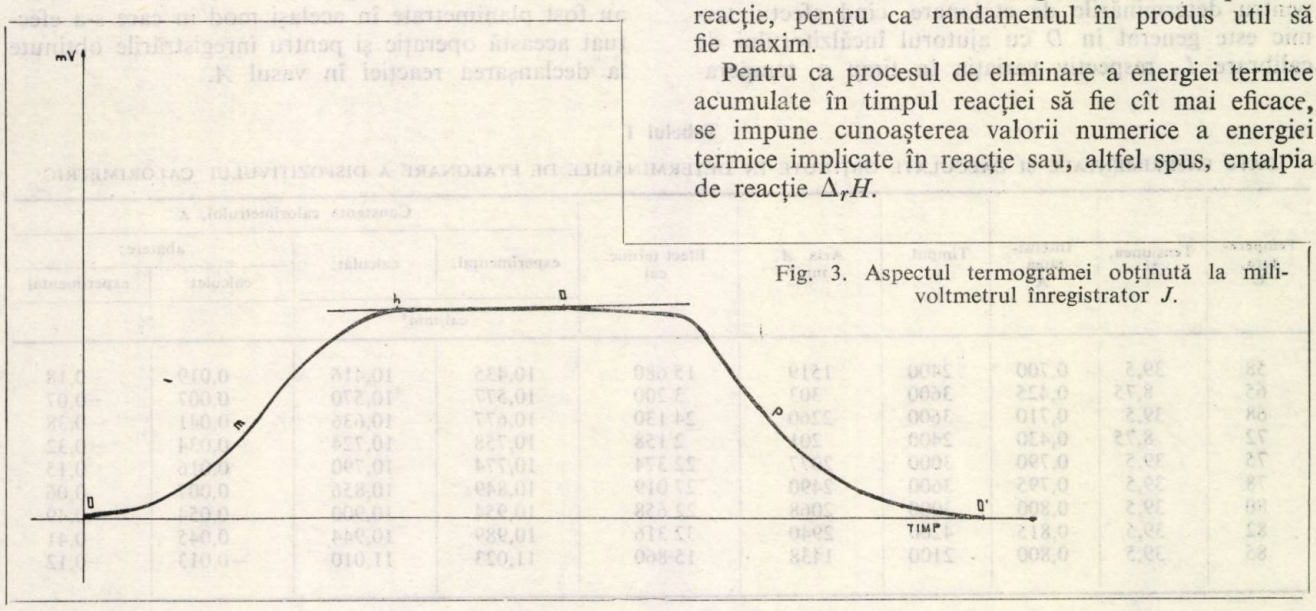


Fig. 3. Aspectul termogramei obţinută la milivoltmetrul înregistrator *J*.

Evaluarea mărimii $\Delta_r H$ care exprimă, de fapt, variația de entalpie a sistemului (butadienă + anhidridă maleică), datorită reacției la anhidridă tetrahidroftalică, poate fi făcută folosind o tehnică calorimetrică de măsură; în acest scop, s-a realizat un montaj calorimetric diferențial chiar pe reactorul de laborator, conform schemei din figura 1.

Componentele principale, din punct de vedere calorimetric, ale instalației expuse în figura 1 constau din bateriile de termocupluri montate diferențial care traduc în semnal electric diferența dintre efectul termic produs în vasul reactor *A* și efectul termic produs în vasul-martor *D*, sau diferența dintre efectul termic, generat de încălzitorul de calibrare din vasul *D* și efectul termic produs în vasul *A*, în absența reacției. Modul de legare a termocuplurilor este expus în figura 2, în care se detaliază montarea diferențială a bateriilor de termocupluri T_c și T'_c. Ținînd seamă de valoarea coeficientului de variație cu temperatura a tensiunii termoelectromotoare debitată de termocuplurile Pt—PtRh (10%) folosite, care este de aproximativ 1mV/100°C, deci 10 μV/°C, se poate deduce că montajul realizat conform schemelor din figurile 1 și 2 generează un semnal electric de 20 μV/°C, adică 0,02 mV/°C. Acest semnal este prelucrat de aparatele de măsură *J* și *K*. Folosind scala de 50 mV a înregistratorului, lățimea diagramei fiind de 250 mm, sensibilitatea montajului va fi de 0,2 mV/mm; deci, un efect termic ce generează o creștere a temperaturii cu 1°C va furniza un semnal de 0,02 mV, care pe diagrama înregistratorului corespunde la o deviație de 0,1 mm; bineînțeles, această sensibilitate poate fi amplificată de 10, 25 și chiar de 50 de ori, însă în condițiile de lucru, cînd temperatura în vasul de reacție *A*, izolat termic prin intermediul incintei termostatate *B*, crește cu peste 50°C, sensibilitatea aleasă (0,2 mV/mm diagramă = 10°C/mm diagramă) este optimă.

Pe montajul realizat s-au efectuat două serii de determinări: determinări de etalonare și evaluări ale efectului termic de reacție. În ambele tipuri de determinări s-a urmărit obținerea diagramei de variație în timp a temperaturii vasului-martor *D*, în comparație cu a vasului de reacție *A*, în condiții nereactive, pentru determinările de etalonare, cînd efectul termic este generat în *D* cu ajutorul încălzitorului de calibrare I_c, respectiv variația în timp a temperaturii vasului de reacție *A* în condiții reactive, în comparație cu a vasului-martor *D*, în care nu se produce nici un efect termic.

Aspectul diagramei obținute este prezentat în figura 3, în care se observă că aria limitată de curbă va fi proporțională cu energia termică disipată. Experiențele de etalonare au urmărit găsirea formei acestei proporționalități:

$$A = K \cdot Q, \text{ mm}^2; \quad Q = \frac{1}{K} \cdot A, \ J \text{ sau: } Q = K' \cdot A, \ J \qquad (2)$$

în care:

A este aria diagramei, mm²;
Q — efectul termic generat, J sau cal.;
K' — constanta de calibrare a calorimetrului, J/mm² sau cal./mm².

Pentru evaluarea lui K', în vasul-martor *D*, identic cu vasul de reacție *A*, s-au generat energii termice de valori cunoscute prin intermediul încălzitorului de calibrare I_c:

$$Q = U.I.t \text{ (J)} = \frac{U.I.t}{4{,}184}, \text{ cal.} \qquad (3)$$

U fiind căderea de tensiune pe rezistența încălzitorului I_c; I — intensitatea curentului de încălzire; t — timpul, s.

În aceste condiții se poate calcula valoarea constantei de calibrare a calorimetrului:

$$K' = \frac{U.I.t}{A} \text{ (J-/mm}^2\text{)} = \frac{U.I.t}{A \cdot 4{,}184}, \text{ cal./mm}^2 \qquad (4)$$

În vederea etalonării dispozitivului calorimetric diferențial, s-a lucrat în condiții cît mai apropiate de condițiile de reacție, adică: vasul-martor *D* a fost ales de aceeași formă și mărime cu vasul de reacție *A*; echipamentele anexe vasului *D*, inclusiv condițiile și sistemul de termostatare, sînt cele similare cu cele ale vasului *A*; atît în vasul *D*, cît și în vasul *A* s-au introdus aceleași cantități de anhidridă maleică, stoechiometric necesară pentru reacția de obținere a ATHF; înregistrările obținute la etalonare au fost planimetrate în același mod în care s-a efectuat această operație și pentru înregistrările obținute la declanșarea reacției în vasul *A*.

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE ȘI CALCULATE OBȚINUTE ÎN DETERMINĂRILE DE ETALONARE A DISPOZITIVULUI CALORIMETRIC

Temperatura, °C	Tensiunea, V	Intensitatea, A	Timpul, s	Aria *A*, mm²	Efect termic, cal	Constanta calorimetrului, *K'*			
						experimental,	calculat,	abatere: calculat	abatere: experimental
						cal/mm²		%	
58	39,5	0,700	2400	1519	15 680	10,435	10,416	−0,019	−0,18
65	8,75	0,425	3600	303	3 200	10,577	10,570	−0,007	−0,07
68	39,5	0,710	3600	2260	24 130	10,677	10,636	−0,041	−0,38
72	8,75	0,430	2400	201	2 158	10,758	10,724	−0,034	−0,32
75	39,5	0,790	3000	2077	22 374	10,774	10,790	0,016	0,15
78	39,5	0,795	3600	2490	27 019	10,849	10,856	0,007	0,06
80	39,5	0,800	3000	2068	22 658	10,954	10,900	−0,054	−0,49
82	39,5	0,815	4200	2940	32 316	10,989	10,944	−0,045	−0,41
85	39,5	0,800	2100	1438	15 860	11,023	11,010	−0,013	−0,12

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE ŞI CALCULATE OBŢINUTE ÎN EVALUAREA EFECTULUI TERMIC AL REACŢIEI DE SINTEZĂ A ANHIDRIDEI TETRAHIDROFTALICE (ATHF)

Temperatura de reacţie, °C	Cantitatea de ATHF pură obţinută,		Aria termogramei, mm²	Entalpia de reacţie			
				experimental	calculat	abateri:	
						calculat	experimental,
	g	mol		cal/mol		%	
67	431,6	2,939	29 521	110,350	110,418	0,068	0,06
70	181,5	1,194	12 718	113,750	113,463	−0,287	−0,25
70	409,3	2,692	28 273	112,139	113,463	1,324	1,16
73	429,3	2,824	30 556	116,270	116,509	0,238	0,20
75	408,5	2,687	29 421	118,123	118,538	0,415	0,30
80	411,75	2,708	30 762	123,780	123,613	−0,167	−0,13
80	393,7	2,590	29 087	122,406	123,613	1,207	0,97
82	412,1	2,711	31 199	125,940	125,643	−0,297	−0,24
85	428,9	2,821	32 891	128,340	128,688	0,348	0,27
90	421,5	2,773	33 199	133,763	133,130	−0,633	−0,47

Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute atît la etalonare, cît şi pentru evaluarea efectului termic al reacţiei (1) sînt prezentate în tabelele 1 şi 2.

Datele din tabelul 1 permit evaluarea constantei de calibrare K' a dispozitivului calorimetric, în funcţie de temperatură. Prelucrînd datele experimentale prin metoda celor mai mici pătrate, se obţine ecuaţia de dependenţă $K' = f(t°C)$, care este de forma:

$$K' = 9{,}140 + 0{,}022 \cdot t\,(°C),\ \text{cal/mm}^2 \qquad (5)$$

Datele experimentale se plasează pe curba calculată (5) cu o abatere-standard de ±0,011 cal/mm², adică ±0,08% (fig. 4).

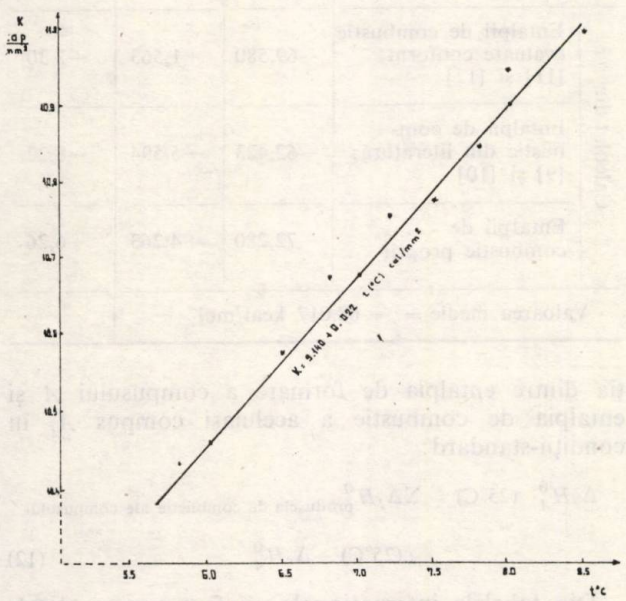


Fig. 4. Dependenţa valorii constantei de calibrare a calorimetrului de temperatură:
* — valori experimentale; ● — valori calculate conform ecuaţiei de regresie.

Cu ajutorul constantelor deduse pe baza relaţiei (5), s-a evaluat efectul termic al reacţiei de sinteză dien al ATHF, cu ajutorul relaţiei:

$$-\Delta_r H = f(t°C) = \frac{A' \cdot K' \cdot M}{m},\ \text{calorii/mol} \qquad (6)$$

în care A' este aria termogramei înregistrată pentru efectul termic din vasul de reacţie A; K' — constanta calorimetrului, cal/mm²; m — cantitatea de ATHF pură obţinută, g; M — masa moleculară a acesteia.

Efectul termic evaluat este o funcţie de temperatură. Rezultatele prezentate în tabelul 2 au permis evaluarea ecuaţiei de dependenţă $\Delta_r H = f(t°C)$ prelucrînd datele experimentale prin metoda celor mai mici pătrate; se obţine ecuaţia:

$$-\Delta_r H = 42{,}413 + 1{,}015 \cdot t\,(°C),\ \text{kcal/mol} \qquad (7)$$

Datele experimentale se plasează pe curba calculată (7) cu o eroare-standard de ±0,224 kcal/mol, adică ±0,18%, aşa după cum se observă din figura 5.

Datele obţinute relevă faptul că reacţia este puternic exotermă, iar în condiţiile optime de reacţie, adică la 70°C, efectul termic este de −113,46 kcal/mol. În condiţii-standard (25°C), acest efect este, conform ecuaţiei (7), de −67,788 kcal/mol.

Valoarea obţinută pentru condiţii-standard poate fi confruntată cu valori estimate folosind entalpii de formare şi de combustie experimentale sau extrase din tabele internaţionale [9, 10]. În acest scop, se foloseşte formula generală de evaluare a variaţiei de entalpie pentru reacţia generală de tipul:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (8)$$

$$\Delta_r H = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B) \qquad (9)$$

Dacă se lucrează în condiţii-standard, se pot înlocui entalpiile H cu entalpiile-standard de formare $\Delta_f H°$, deci:

$$\Delta_r H°(25°C) = (c\Delta_f H_C^0(25°C) + d\Delta_f H_D^0(25°C)) - (a\Delta_f H_A^0(25°C) - b\Delta_f H_B^0(25°C)) \qquad (10)$$

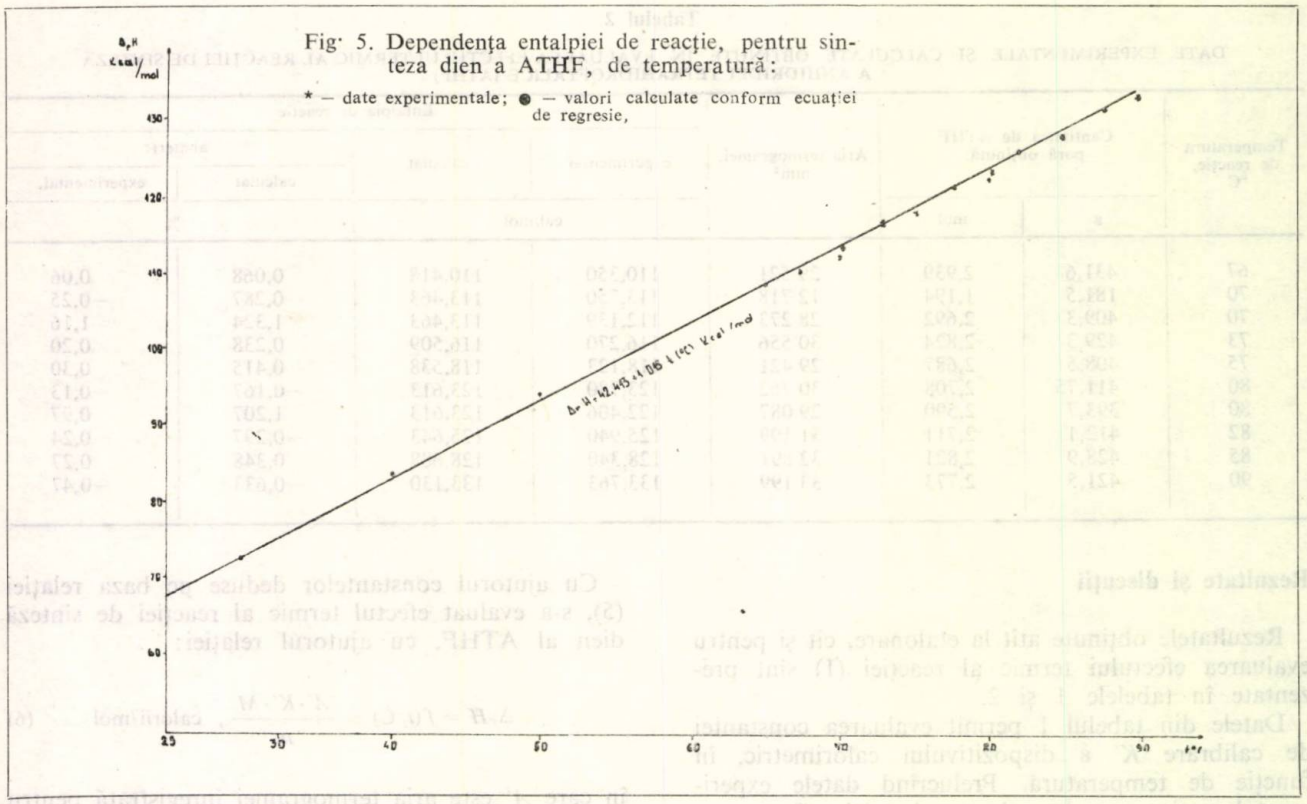
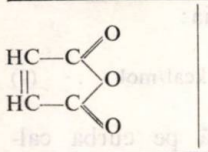
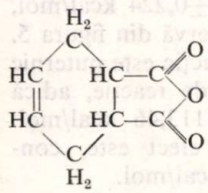


Fig. 5. Dependența entalpiei de reacție, pentru sinteza dien a ATHF, de temperatură:
* — date experimentale; ● — valori calculate conform ecuației de regresie.

Tabelul 3

DATE DIN LITERATURĂ ȘI DATE EVALUATE PENTRU ENTALPII DE FORMARE ȘI ENTALPII DE COMBUSTIE

Substanța	$\Delta_f H°$ (25°C) kcal/mol	$\Delta_c H°$ (25°C) kcal/mol	Observații
		−333,9 (s) −332,1 (s) −334,8 (s) −336,9 (s)	[9] [10] Date proprii Evaluat [11 și 12]
		−870,00 (s) −878,02 (s)	Date proprii Evaluat [11, 12]
$H_2C=CH-CH=CH_2$	21,63 (l) 26,75 (g)	−607,48 −610,68	[9] [9, 10] Date proprii Evaluat [11, 12]
CO	−26,416 (g)		[13]
CO_2	−93,963 (g)		[13]
H_2O	−68,317 (l)		[13]

Pentru reacția (1), relația (10) devine:

$$\Delta_r H°(25°C) = \Delta_f H^0_{ATHF}(25°C) - (\Delta_f H^0_{anh.maleică}(25°C) + \Delta_f H^0_{butadienă}(25°C) \quad (11)$$

În cazul în care avem la dispoziție numai entalpii de combustie în condiții-standard, se folosește relația dintre entalpia de formare a compusului A și entalpia de combustie a aceluiași compus A, în condiții-standard:

Tabelul 4

EFECTELE TERMICE EVALUATE PENTRU REACȚIA DE SINTEZĂ DIEN A ANHIDRIDEI TETRAHIDROFTALICE (ATHF)

		$\Delta_r H°(25°C)$ kcal/mol,	Abateri de la val. medie, kcal/mol	Abateri de la val. medie, %
Calculat din ecuația (7), obținută din date experimentale		−67,788	−0,229	−0,33
Calculat din	Entalpii de combustie evaluate conform [11] și [12]	−69,580	+1,563	+2,30
Calculat din	Entalpii de combustie din literatură: [9] și [10]	−62,423	−5,594	−8,22
Calculat din	Entalpii de combustie proprii	−72,280	+4,263	+6,26
Valoarea medie = − 68,017 kcal/mol				

$$\Delta_f H^0_A\ (25°C) = \Sigma \Delta_f H^0_{\text{produsele de combustie ale compusului } A}(25°C) - \Delta_c H^0_A \quad (12)$$

Din tabelele internaționale au fost extrase datele incluse în tabelul 3. În același tabel sînt trecute și entalpiile de combustie experimentale și evaluate pentru cei trei compuși implicați în reacția (1), folosind metoda lui Handrick [11, 12]. În ultimele

trei rînduri ale tabelului 3 sînt incluse entalpiile-standard de formare a compuşilor rezultaţi din combustiile ATHF, anhidridei maleice şi butadienei, valori-cheie pentru calculele termodinamice [13]. Valorile obţinute pentru efectul termic al reacţiei (1) în condiţii-standard sînt prezentate în tabelul 4.

Concluzii

Datele prezentate, evaluate folosind o metodă calorimetrică diferenţială adaptată chiar pe instalaţia de laborator destinată sintezei dien a ATHF, au condus la obţinerea unei relaţii de dependenţă a efectului termic al reacţiei (1) de temperatura de reacţie, ceea ce permite evaluarea exotermicităţii reacţiei pentru condiţiile stabilite ca optime, pentru obţinerea cu randamente maxime a ATHF.

Astfel, la 60°C, $\Delta_r H = -103{,}313$ kcal/mol;

iar la 70°C, $\Delta_r H = -113{,}463$ kcal/mol.

Relaţia (7) dedusă permite compararea efectului termic în condiţii-standard, cu efectul termic al aceleiaşi reacţii dedus prin folosirea diverselor tehnici de evaluare. S-a obţinut astfel o valoare medie ce permite compararea rezultatelor obţinute. Astfel datele obţinute de autori, incluse în tabelul 4, se apropie cel mai mult de valoarea medie, −68,017 kcal/mol, abaterea fiind de numai −0,33%. Celelalte valori obţinute se abat mult mai pronunţat de la această valoare medie. În plus, rezultatele obţinute prezintă avantajul posibilităţii evaluării efectului termic al reacţiei la diverse temperaturi de lucru, ceea ce este de importanţă majoră pentru proiectarea instalaţiilor-pilot şi industriale.

Bibliografie

1. GORMLEY, W., Brevet S.U.A., 3819658, 1974.
2. * * * Brevet S.U.A., 2764597, 1956.
3. * * * Brevet S.U.A., 2959349, 1960.
4. TAUB, B., Brevet S.U.A., 3528996, 1970.
5. * * * Brevet Anglia, 637090, 1967.
6. * * * Brevet Franţa, 1517397, 1968.
7. YOUNG' M. FR., Brevet S.U.A., 3470214, 1969.
8. ADAMS, R., Organic Reactions, IV, John Wiley & Sons Inc., New York, 1949, p. 12.
9. DEAN, A. J., (ed), Lange's Handbook of Chemistry, Ed. 11, Mc. Graw Hill Co., New York, 1973.
10. * * * CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 61, CRC Press Inc., Beca Raton, Florida, U.S.A., 1981.
11. HANDRICK, R. G., Ind. Eng. Chem., 48, nr. 8, 1956, p. 166.
12. REID, R. G. şi SHERWOOD, K. TH., Chemical Engineering Series, Mc Graw Hill Book Co., Inc., New York, 1958, p. 104.
13. * * * Rev. Chim., 32, nr. 4, 1981, p. 396.

Intrat în redacţie: 9.II.1982

recenzii

MAGYAR B.: Guide—lines to Planning Atomic Spectrometric Analysis. **Linii directoare în analiza spectrometrică atomică.** Editura Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1982, 273 pag.

Cartea apare ca volumul 4 din seria Studies in Analytical Chemistry, scopul major al acestei lucrări constînd în tratarea fundamentelor fizico-chimice ale spectrometriei de absorbţie atomică (AAS) şi ale spectrometriei de emisie atomică (AES).

Spre deosebire de structura tipică a manualelor analitice curente, care constă într-o scurtă introducere teoretică şi o descriere amănunţită a procedeelor, cartea este izvorîtă din necesitatea de a trata principiile fundamentale ale AAS şi AES în conexiunea consecinţelor lor practice. Consultînd specialişti de prestigiu din acest domeniu, autorul a căutat ca prin apariţia acestei cărţi să umple golul, de obicei creat, dintre teorie şi practică, furnizînd o explicare a principiilor de funcţionare a dispozitivelor utilizate în spectrometria atomică.

O caracteristică a cărţii o constituie discutarea în paralel a absorbţiei atomice şi a spectrometriei de emisie, evidenţiindu-se astfel foarte clar caracteristicile comune şi diferenţele dintre metode.

Lucrarea este structurată în şase capitole, elaborate pe baza unui bogat material documentar de actualitate, iar în încheiere sînt prezentate, sub formă de anexe, caracteristicile şi constantele fizico-chimice, sensibilităţi şi limite de detecţie, pentru cele mai importante procedee analitice folosite în mod curent.

În capitolul 1 se face o introducere, în care se compară cele mai importante metode fizice de analiză şi se descriu principiile comune metodelor spectrometrice, scopul acestei introduceri fiind acela de a prezenta modul de abordare a metodei analitice corespunzătoare.

Capitolul al 2-lea este destinat radiaţiilor electromagnetice şi tratează dualismul undă-corpuscul, generarea şi absorbţia acestor radiaţii. Sînt incluse în discuţie şi razele X, deoarece o bună cunoaştere a teoriei spectrelor atomice necesită cunoaşterea razelor X.

Capitolul următor discută profilul liniilor de emisie şi absorbţie atomică, cauzele şi consecinţele spectrometrice ale fenomenului de lărgire a liniilor spectrale.

Un capitol este destinat spectrelor atomice şi structurii electronice, stărilor atomice permise de mecanica cuantică şi tranziţiilor dintre acestea, cu generarea structurii hiperfine. Sînt discutate, de asemenea, şi comportarea atomilor în cîmp magnetic exterior, efectul Zeeman etc.

Capitolul al 5-lea prezintă detaliat caracteristicile atomilor generatori şi influenţa acestora asupra factorilor ce guvernează sensibilitatea determinărilor prin AAS şi AES, incluzîndu-se în discuţie şi influenţa lor asupra construcţiei spectrometrelor. Acest capitol are parţial caracterul unei lucrări ştiinţifice, deoarece se descriu aici pentru prima dată multe rezultate experimentale.

Capitolul final se ocupă de măsurarea spectrometrică a emisiei şi absorbţiei atomice. O atenţie specială se acordă monocromatoarelor şi influenţei construcţiei acestora asupra intensităţii măsurate a emisiei şi asupra curbelor de calibrare obţinute prin AAS. Este prezentată şi corectarea absorbţiei de fond în AAS prin metoda fasciculului policromatic, comparativ cu combinarea absorbţiei datorată efectului Zeeman cu absorbţia atomică.

Prin caracterul didactic de prezentare a conţinutului, cartea este recomandată, în special, studenţilor de la facultăţile de chimie analitică, de fizică, şi de geologie, ca o introducere în domeniul acestei importante metode de analiză care este spectrometria, atomică, dar conţine şi multe date noi, fiind astfel de un real folos şi analiştilor cu experienţă.

D. ŞOTCĂ

ANGELA LUPU
LIANA AURA ION
ION FLOREA

Amine alifatice. II. Considerații asupra cineticii procesului de hidrogenare a nitrililor alifatici

C.Z.: 661.717.3:531.3

Lucrarea prezintă experimentele pe bază cărora s-a stabilit o ecuație a cineticii reacției de hidrogenare catalitică a nitrilului stearic la stearilamină, în condițiile favorizării formării aminei primare.

The paper presents the experiments carried out for establishing an equation of the reaction of catalytical hydrogenation of stearic nitrile to stearylamine under advantageous conditions for primary amines formation.

Работа описывает эксперименты на основе которых было установлено уравнение кинетики реакции каталитического гидрирования стеаринового нитрила до стеариламина в условиях, способствующих образование первичного амина.

În general, majoritatea firmelor producătoare de amine alifatice medii și superioare folosesc metoda hidrogenării catalitice a nitrililor corespunzători. Acest proces pornește inițial de la două specii moleculare (nitril și hidrogen) și conduce în final la un amestec de amine primare, secundare, terțiare și nitril netransformat, a cărui compoziție depinde de condițiile de realizare a hidrogenării.

În această lucrare se prezintă experimentele pe baza cărora s-a stabilit o ecuație cinetică a reacției de hidrogenare a nitrilului stearic la amină primară (preponderent).

Partea experimentală

Hidrogenările s-au realizat într-o autoclavă cu sistem de agitare electromagnetic, prevăzută cu conducte de alimentare cu hidrogen și cu nitril, conductă de evacuare, manometru și termocuplu.

Se alimentează autoclava cu amestecul de nitril topit și catalizator. S-a pornit de la 4,1 kg nitril, nu numai pentru a se asigura un coeficient de umplere convenabil al autoclavei, ci, mai ales, pentru ca probele luate (5—6 g la fiecare probă) să poată fi considerate neglijabile față de întreaga masă a nitrilului.

Se fac trei barbotări și purjări cu amoniac și apoi se alimentează continuu autoclava cu amoniac timp de 30 min. Se continuă apoi încălzirea pînă la temperatura prestabilită t_1, cînd se pornește barbotarea continuă cu hidrogen la o presiune de 40 at.

La diferite intervale de timp au fost luate probe care au fost analizate în vederea determinării azotului aminic total.

În timpul luării probelor, alimentarea cu hidrogen a fost întreruptă (dar acest interval a fost însă de numai 20—30 s).

După fiecare 2—3 probe, prin pornirea rezistențelor de încălzire, temperatura a fost ridicată cu 2—3°C la t_2. Aici s-a menținut temperatura constantă atîta timp cît s-au luat cele 2—3 probe la temperatura t_2. În continuare, temperatura a fost ridicată la t_3 și menținută un interval necesar luării următoarelor probe.

În timpul experimentelor au fost menținute următorii parametri:

- cantitatea de nitril alimentat (~ 4,1 kg);
- presiunea de hidrogen de la 40 la 30 at;
- temperatura în intervalul 130—140°C;
- presiunea amoniacului 5—6 at.

După alimentarea autoclavei cu amestecul de nitril topit plus catalizator (prin vidarea autoclavei), s-au pornit încălzirea și agitarea. Cînd temperatura a atins 100°C, s-au făcut trei purjări cu amoniac, în scopul eliminării aerului din sistem, iar apoi, timp de 30 min, s-a barbotat continuu amoniac în masa de reacție, deoarece prezența acestuia are efecte favorabile asupra inhibării reacțiilor de obținere a aminelor secundare. Între timp a continuat încălzirea și s-a încheiat perioada de barbotare a amoniacului. Cînd s-a atins temperatura de lucru, s-a pornit alimentarea cu hidrogen, și în acest moment s-a considerat timpul $\tau = 0$ timpul de start al reacției.

S-a ales modul discontinuu de lucru (alimentarea cu hidrogen la 40 at, scăderea presiunii de la 40 la 30 at, ca urmare a desfășurării reacției chimice, și, din nou, alimentare cu hidrogen la 40 at), deoarece prin calculul consumului practic de hidrogen se poate

* Nota I a apărut în Rev. de Chim. **34** nr. 2, 1983, p. 116.

Dr. ing. ANGELA LUPU, ing. LIANA AURA ION, Institutul politehnic București, Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. ION FLOREA, Întreprinderea STELA — București.

Tabelul 1

PRELUCRARE EXPERIMENT I

Timp, min.	Cantitate amine, %	Temp., °C	Volum, l	Cantitate nitril, g	C, mol/l	$\ln \frac{C_0}{C}$	$k\ 10^3$, min^{-1}	$\bar{k}$, min^{-1}	$\ln \bar{k}$	T, K	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$
47	7,92	95	5,2	3775	2,836	0,0825	1,756				
55	9,06	95	5,2	3728	2,801	0,0950	1,728	1,729	−6,36	368	27,17
63	10,16	95	5,2	3683	2,767	0,1073	1,703				
70	12,86	98	5,2	3572	2,684	0,1377	1,967				
86	15,45	98	5,2	3466	2,604	0,1677	1,950	1,948	−6,24	371	26,95
107	18,63	98	5,2	3335	2,506	0,2064	1,929				
113	21,62	100	5,2	3213	2,414	0,2436	2,156				
128	23,83	100	5,2	3122	2,346	0,2720	2,125	2,133	−6,15	373	26,81
140	25,68	100	5,2	3047	2,289	0,2965	2,118				
151	32,44	104	5,22	2770	2,073	0,3961	2,623				
157	33,38	104	5,22	2731	2,044	0,4101	2,612				
162	34,13	104	5,22	2700	2,021	0,4215	2,602	2,606	−5,95	377	26,52
173	35,82	104	5,22	2631	2,969	0,4475	2,587				
180	40,45	107	5,22	2441	2,827	0,5222	2,901				
189	41,69	107	5,22	2390	2,789	0,5432	2,874	2,880	−5,85	380	26,31
197	42,89	107	5,22	2341	1,752	0,5644	2,865				

Tabelul 2

PRELUCRARE EXPERIMENT II

Timp, min	Cantitate amine, %	Temp., °C	Volum, l	Cantitate nitril, g	C, mol/l	$\ln \frac{C_0}{C}$	$k.10^3$, min^{-1}	$\bar{k}$, min^{-1}	$\ln \bar{k}$	T, K	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$
8	12,87	143	5,324	3572	2,621	0,1350	1,688				
12	17,79	143	5,324	3370	2,473	0,1931	1,609	1,620	−4,12	416	24,04
16	22,01	143	5,324	3197	2,346	0,2458	1,536				
17	25,57	144	5,324	3051	2,239	0,2924	1,720	1,675	−4,09	417	23,98
21	29,193	144	5,324	2903	2,130	0,3423	1,630				
23	33,74	146	5,33	2716	1,991	0,4098	1,782				
26	36,90	146	5,33	2587	1,896	0,4589	1,765	1,765	−4,04	419	23,86
30	40,89	146	5,33	2423	1,776	0,5244	1,748				
32	47,02	149	5,33	2213	1,622	0,6151	1,922				
35	48,68	149	5,33	2104	1,542	0,6654	1,901	1,903	−3,96	422	23,70
39	52,18	149	5,33	1960	1,437	0,7360	1,887				
44	58,90	151	5,332	1685	1,235	0,8871	2,016				
48	61,45	151	5,332	1580	1,158	0,9518	1,983	1,990	−3,92	424	23,58
53	64,87	151	5,332	1440	1,055	1,0446	1,971				

Tabelul 3

PRELUCRARE EXPERIMENT III

Timp, min	Cantitate amine, %	Temp., °C	Volum, l	Cantitate nitril, g	C, mol/l	$\ln \frac{C_0}{C}$	$k\ 10^3$, min^{-1}	$\bar{k}$, min^{-1}	$\ln \bar{k}$	T, K	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$
8	6,23	134	5,305	3844	2,831	0,0622	0,778				
13	9,47	134	5,305	3711	2,733	0,0976	0,751	0,759	−4,88	407	24,57
19	13,42	134	5,305	3550	2,614	0,1421	0,748				
25	18,74	136	5,31	3331	2,451	0,2065	0,826				
33	23,51	136	5,31	3136	2,307	0,2670	0,809	0,812	−4,81	409	24,45
40	27,49	136	5,31	2972	2,187	0,3204	0,801				
42	30,17	137	5,31	2862	2,106	0,3583	0,853				
51	34,75	137	5,31	2675	1,968	0,4258	0,835	0,844	−4,77	410	24,39
57	40,61	139	5,32	2435	1,788	0,5216	0,915				
65	44,09	139	5,32	2292	1,783	0,5824	0,896	0,899	−4,71	412	24,27
73	47,58	139	5,32	2149	1,578	0,6468	0,886				
81	55,35	142	5,324	1830	1,343	0,8076	0,997	0,985	−4,62	415	24,09
90	58,55	142	5,324	1699	1,247	0,8820	0,970				
96	60,84	142	5,324	1605	1,178	0,9389	0,978				

Tabelul 4

PRELUCRARE EXPERIMENT IV

Timp, min	Cantitate amine, %	Temp., °C	Volum, l	Cantitate nitril, g	C, mol/l	$\ln \frac{C_0}{C}$	$k\ 10^3$, min^{-1}	$\bar{k}$, min^{-1}	$ln\ \bar{k}$	T, K	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$
13	13,79	136	5,31	3534	2,600	0,1475	1,135	1,124	−4,49	409	24,45
17	17,31	136	5,31	3390	2,494	0,1892	1,113				
22	23,74	138	5,315	3126	2,298	0,2708	1,231				
27	27,89	138	5,315	2956	2,173	0,3270	1,211	1,217	−4,41	411	24,33
32	32,10	138	5,315	2783	2,046	0,3869	1,209				
35	37,02	140	5,32	2582	1,896	0,4634	1,324				
42	42,40	140	5,32	2361	1,734	0,5527	1,316	1,309	−4,33	413	24,21
53	49,41	140	5,32	2074	1,523	0,6821	1,287				
57	54,85	143	5,324	1850	1,358	0,7968	1,398				
63	58,05	143	5,324	1720	1,262	0,8707	1,382	1,384	−4,28	416	24,04
69	61,14	143	5,324	1493	1,169	0,9467	1,372				
76	68,48	147	5,33	1292	0,947	1,1575	1,523				
82	71,11	147	5,33	1184	0,868	1,2447	1,518	1,514	−4,19	420	23,81
87	72,84	147	5,33	1113	0,816	1,3059	1,501				

urmări măsura în care a avut loc transformarea nitrililor în amine. După fiecare depresiune de 10 at s-au luat probe, care au fost analizate prin metode chimice şi fizice.

Din tabelele de date asociate fiecărui experiment, (tabelele 1—4), s-a observat paralelismul între conversia instantanee calculată pe baza consumului de hidrogen (conversia I) şi conversia instantanee calculată pe baza determinării azotului aminic total (conversia II).

Au fost efectuate următoarele experimente:

I) nitril stearic + 4% Ni-Raney;

II) nitril stearic + 0,5% Ni activat;

III) nitril stearic + 0,4% Ni activat (recuperat din produs II);

IV) nitril stearic + 0,3% Ni activat (recuperat din produs III + 0,2% Ni proaspăt).

Prelucrarea rezultatelor

— Cantitatea de nitril 4,1 kg

— Cantitatea de amine (în procente) din azotul aminic total (%)

— Volumul masei de reacţie la temperatura t (calculat pe baza densităţii la temperatura t (l)

— Cantitatea de nitril existentă la timpul τ

$$(100 - \text{cantitatea de amine}) \cdot \frac{4100}{100} \text{ (g)}$$

— Concentraţia iniţială a nitrilului C_0:

$$C_0 = \frac{\text{greutatea nitrilului}}{\bar{M} \cdot \text{volumul nitrilului la temperatura } T}$$

$$C_0 = \frac{4100}{256} \cdot \frac{1}{V^t} \text{ (mol/l)}$$

— Concentraţia instantanee a nitrilului C:

$$C = \frac{\text{greutatea nitrilului la timpul } \tau}{\bar{M}} \cdot \frac{1}{V^t} \text{ (mol/l)}$$

$$v_R = -\frac{dC \text{ nitril}}{d\tau} = k \cdot C \text{ nitril}$$

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C$$

$$-\frac{dC}{C} = k \cdot d\tau$$

$$k \cdot \tau = -\ln C + \ln C_0$$

$$k \cdot \tau = \ln \frac{C_0}{C}$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

E fiind energia de activare = energia cinetică minimă pe care trebuie să o posede în momentul ciocnirii moleculele care reacţionează;

A — factor preexponenţial

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Reprezentînd $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ în cazul experimentelor efectuate, se obţine o dreaptă a cărei ordonată la origine este $\ln A$, iar panta este $\frac{-E}{R}$.

Experimentele au fost efectuate la temperaturi diferite, ţinînd seama de variaţia constantei de viteză cu temperatura, valorile obţinute pentru k trebuie aduse toate la aceeaşi temperatură, pentru a putea fi comparate:

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}}$$

$$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$k_1 = k_2 \cdot e^{-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

I. $-\frac{E}{R} = \frac{-6{,}24 + 5{,}99}{10^{-4}(26{,}95 - 26{,}52)}$

$R = 1{,}98$ cal/grd

$E = 11512$ cal

$$k^{140} = k^{104} \cdot e^{-\frac{11512}{1{,}98}\left(\frac{1}{413} - \frac{1}{377}\right)}$$

$$= 0{,}002507 \cdot e^{-\frac{11512}{1{,}98}\left(\frac{1}{413} - \frac{1}{377}\right)}$$

$$= 0{,}009616 \text{ min}^{-1}$$

II. $-\frac{E}{R} = \frac{-4{,}123 + 4{,}037}{10^{-4}(24{,}04 - 23{,}86)}$

$E = 9460$ cal

$$k^{140} = k^{146} \cdot e^{-\frac{9460}{1{,}98}\left(\frac{1}{413} - \frac{1}{419}\right)}$$

$$= 0{,}01765 \cdot e^{-\frac{9460}{1{,}98}\left(\frac{1}{413} - \frac{1}{419}\right)}$$

$$= 0{,}014955 \text{ min}^{-1}$$

III. $-\frac{E}{R} = \frac{-4{,}813 + 4{,}711}{10^{-4}(24{,}45 - 24{,}27)}$

$E = 11220$ cal

$$k^{140} = k^{136} \cdot e^{-\frac{11220}{1{,}98}\left(\frac{1}{413} - \frac{1}{409}\right)}$$

$$= 0{,}00812 \cdot e^{-\frac{11220}{1{,}98}\left(\frac{1}{413} - \frac{1}{409}\right)}$$

$$= 0{,}009286 \text{ min}^{-1}$$

IV. $-\frac{E}{R} = \frac{-4{,}49 - 4{,}36}{10^{-4}(24{,}45 - 24{,}21)}$

$E = 10725$ cal

$k^{140} = 0{,}01309$ min^{-1}

Rezultate și discuții

S-a considerat că reacția de hidrogenare a nitrililor este o reacție de ordinul 1, a cărei viteză depinde de concentrația nitrilului:

$$R{-}CN + 2H_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}NH_2$$

$$-\frac{dC_{nitril}}{dt} = k \cdot C_{nitril}$$

$$v_R = K \cdot C_{nitril}$$

unde:

v_R este viteza de reacție;

k — constanta vitezei de reacție;

C_{nitril} — concentrația instantanee a nitrilului.

În cazul cînd această reacție este catalizată de o substanță x, prezentă în concentrație mică, viteza de reacție este proporțională și cu concentrația catalizatorului:

$$-\frac{dC_{nitril}}{dt} = k_c \cdot C_x \cdot C_{nitril}$$

unde:

k_c este o constantă catalitică, o măsură a eficacității catalizatorului;

C_x — concentrația catalizatorului.

Comparînd experimentele II (cu catalizator proaspăt) și III (cu catalizator recuperat din II), se poate afirma că s-a păstrat constantă activitatea catalizatorului, în schimb în III s-a micșorat concentrația catalizatorului datorită pierderilor cauzate de mici cantități de catalizator, care nu au putut fi recuperate de pe hîrtia de filtru.

Un alt argument în sprijinul considerării reacției de ordinul 1, îl constituie faptul că la experimentele ce au avut ca scop determinări cinetice s-a lucrat la o presiune constantă de hidrogen de 40 at. Menținînd constantă concentrația hidrogenului, viteza de reacție depinde doar de concentrația nitrilului.

Valorile luate în calcul în vederea stabilirii constantei de viteză a reacției, corespund, în general, primei perioade a reacției, perioadă în care s-au obținut conversii nu prea mari.

Abordarea acestor încercări de studii cinetice s-a făcut în ipoteza că se absolutizează etapa reacției chimice în dauna etapei de difuziune a hidrogenului prin masa de reacție.

Această aproximare a fost considerată posibilă tocmai datorită faptului că presiunea de hidrogen s-a menținut constantă și la o valoare mare, ceea ce a determinat aprecierea că etapa de difuziune este foarte rapidă, iar etapa reacției chimice este lentă și hotărîtoare în viteza globală a procesului.

După calculul energiilor de activare și determinarea constantelor de viteză la aceeași temperatură, se pot compara variantele de lucru:

	E, calorii	$k^{140} \cdot 10^4$, min^{-1}
I	11512	96,16
II	9460	149,55
III	11220	92,86
IV	10725	130,90

Rezultă următoarele:

— cea mai mică energie de activare o are catalizatorul proaspăt de Ni activat;

— folosirea catalizatorului recuperat duce la creșterea energiei de activare și la scăderea vitezei de reacție;

— adaosul de catalizator proaspăt la catalizatorul recuperat îmbunătățește valoarea vitezei de reacție.

Aceste observații trebuie corelate, totuși, cu concluziile privind randamentul reacției, respectiv cantitatea de amine primare raportată la cantitatea totală de amine.

Concluzii

Analizînd performanţele fiecărei variante de lucru şi luînd în considerare şi aspectul economic privind posibilitatea de refolosire a catalizatorului Ni activat, se apreciază ca optimă varianta a IV-a datorită următoarelor avantaje:

— constantă de viteză foarte mare;
— timp de reacţie scurt;
— conversie totală foarte bună, 94,92%;
— randament acceptabil, 87,19%;
— refolosirea pentru a treia oară a catalizatorului recuperat, plus un mic procent de catalizator proaspăt, deci economie de catalizator.

Bibliografie

1. LEVENSPIEL, O., Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Trad. din limba engleză, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.
2. LUPU, A., ION, L., Rev. Chim. **34**, m. 2, 1983, p. 116

Intrat în redacţie: 31.I.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements. Part A 3: Cosmochemistry; Part C 4 a: Chlorides, Comparative Data; Part C 4 b: Data on Individual Chlorides; Part D 2: Coordination Compounds. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Sc, Y, La-Lu Elemente pămînturi rare.** Fascicula A 3: **Cosmochimie;** Fascicula C 4 a: **Cloruri,** date comparative; Fascicula C 4 b: **Date despre cloruri individuale;** Fascicula D 2: **Compuşi coordinativi.** Springer Verlag, Berlin, 1982.

Prezentarea pămînturilor rare în Tratatul Gmelin de chimie anorganică a ajuns în prezent la 22 volume, seria nefiind încă încheiată.

În fascicula A 3 se tratează prezenţa elementelor din familia pămînturilor rare în atmosfera solară, în spectrele stelare, în meteoriţi, în tectite şi în rocile lunare. Se dau date despre abundenţa acestor elemente în sistemul solar şi în rocile de pe lună din punctele de aselenizare a navelor Apollo. În volum sînt prezentate tabele cu conţinutul de pămînturi rare în meteoriţi; asemenea date servesc la clasificarea meteoriţilor şi rocilor lunare şi furnizează date despre geneza meteoriţilor şi evoluţia geochimică a lunii. Abundenţa izotopilor unor pămînturi rare permite stabilirea vîrstei meteoriţilor şi rocilor lunare. S-a stabilit astfel că vîrsta rocilor lunare este de ordinul a 10^{11} ani, iar a meteoriţilor de ordinul a $4{,}5 \times 10^{9}$ ani.

Fascicula C 4 a conţine date generale despre clorurile pămînturilor rare şi sistemele care conţin asemenea cloruri, iar în volumul C 4 b sînt prezentate date despre clorurile individuale. În primul capitol al volumului C 4 a sînt tratate moleculele MCl, MCl_2 şi MCl_3 (M = Sc, Y, La-Lu) cu date referitoare la formare, structură, spectre de vibraţie şi constante de forţă, ionizare, disociere, proprietăţi termodinamice, reacţii chimice în fază de vapori. Capitolul al 2-lea prezintă informaţii despre aceleaşi cloruri, în stare solidă, în topitură şi soluţie. Sînt discutate sistemele $M-MCl_3$ (diagrame de faze, conductibilitate electrică), formarea, proprietăţile cristalografice, fizice şi chimice ale clorurilor de tipul MCl, M_2Cl_3, MCl_2, MCl_3 şi a unor faze de tipul MCl_x (de exemplu M_5Cl_{11}, M_6Cl_{13}, M_7Cl_{15}). Cea mai mare parte a volumului cuprinde date comparative despre clorurile normale ale acestor elemente, de tipul MCl_3. Se prezintă metodele de preparare a clorurilor anhidre (din metale, oxizi, cloruri hidratate sau din alte substanţe iniţiale), date despre structura cristalină (polimorfism, vibraţiile reţelei, constante de forţă), proprietăţile mecanice, termice, magnetice, electrice, optice şi reacţiile chimice (descompunere termică, reacţii cu hidrogenul, oxigenul, apa, amoniacul, hidracizii şi combinaţiile organice). Se prezintă, apoi, informaţii despre cristalohidraţii $MCl_3 \cdot nH_2O$ şi soluţiile apoase şi neapoase ale clorurilor (structura soluţiilor, pH, densitate, viscozitate, presiune de vapori etc.). În continuare, în volum se descriu sistemele mixte $MCl_3-M'Cl_3$ şi $MCl_3-M'Cl_3-H_2O$ şi se prezintă ionii din soluţie şi topitură şi cloranionii complecşi MCl_4^-, MCl_6^{3-} şi MCl_6^{2-}.

Volumul C 4 b conţine date despre clorurile individuale ale elementelor din familia pămînturilor rare, referitoare la preparări, proprietăţi şi reacţii chimice, în toate stările de oxidare cunoscute pentru fiecare dintre aceste elemente. Se discută, de asemenea, diagramele de fază pentru diferite sisteme şi proprietăţile soluţiilor. Volumul conţine o mare bogăţie de date, concentrate sub formă de tabele şi ilustrate prin figuri şi grafice. Se remarcă unii compuşi, mai puţin cunoscuţi, ca: Sc_2Cl_{10}, Sc_5Cl_8, Sc_2Cl_3, pentru a aminti doar cîţiva dintre cei mai puţin obişnuiţi; aceste cloruri conţin legături metal-metal, în clusteri polinucleari, a căror prezenţă determină aparenta violare a regulilor stoichiometriei.

În volumul D 2 se continuă prezentarea combinaţiilor coordinative cu liganzi care conţin azot şi oxigen: aminoalcooli, aminofenoli, hidroxiderivaţi ai piridinei şi chinolinei, baze Schiff, azoderivaţi, oxime, nitrozoderivaţi, N-oxizi, amide, hidrazide, oxoderivaţi heterociclici, liganzi macrociclici, liganzi cu alte grupe funcţionale donoare prin atomi de azot sau oxigen. Mulţi dintre complecşii descrişi în volum prezintă importanţă pentru separarea şi analiza pămînturilor rare. Se prezintă date despre constantele de stabilitate, structură (adeseori stabilită prin difracţie de raze X), natura atomilor donori în diferite clase de complecşi şi numere de coordinare. Elementele din această familie preferă coordinarea prin oxigen, dar în mai multe cazuri realizează coordinare şi prin azot. Cei mai neobişnuiţi sînt complecşii cu liganzi macrociclici (criptanzi), în care metalul este complet încapsulat în scheletul moleculei organice.

Volumele recenzate completează seria consacrată pămînturilor rare cu noi date, care reflectă activitatea intensă de cercetare fundamentală desfăşurată în acest domeniu şi progresele realizate în ultimii ani, dovedind că aplicaţiile practice ale acestor compuşi se bazează pe o profundă cunoaştere a structurii şi proprietăţilor lor.

I. HAIDUC

IOAN SĂNDULESCU
XU YANDONG
VASILE PÎRVULESCU

Hidrogenarea stirenului pe catalizatori de Pd și Pd—Mn/γ-Al_2O_3

C.Z.: 66.094.1:547.538.141

S-a studiat reacția de hidrogenare a stirenului pe catalizatori de metal pe suport de γ-Al_2O_3 în puls cromatografic. Pe catalizatorii Pd/γ-Al_2O_3 hidrogenarea stirenului decurge printr-o reacție ireversibilă de tip stiren → etilbenzen și depinde de concentrația în paladiu. În cazul catalizatorilor Pd-Mn/γ-Al_2O_3, reacția decurge printr-un mecanism stiren → etilbenzen ⇄ etilciclohexan. În ambele cazuri selectivitatea depinde de natura metalului tranzițional.

Chromatographic pulse catalytic hydrogenation of styrene has been carried out on metallic catalysts on γ-Al_3O_3 carrier. On Pd/γ-Al_2O_3 catalyst, an irreversible type styrene → ethylbenzene reaction controlled by palladium concentration, takes place. Experimental data enlighten a styrene → ethylbenzene ⇄ ethylclohexane mechanism on Pd-Mn/γ-Al_2O_3 catalyst. In both cases, the selectivity depends on transitional metal components in catalysts composition.

Была изучена реакция гидрирования стирола на катализаторе металл, нанесенный на γ-Al_2O_3. На катализаторе Pd/γ-Al_2O_3 гидрирование протекает путем необратимой реакции стирол → этилбензол и зависит от концентрации палладия. В случае катализаторов Pd-Mn/γ-Al_2O_3 реакция протекает через механизм стирол → этилбензол ⇄ этилциклогексан. В обоих случаях селективность зависит от природы переходного металла.

Hidrogenarea selectivă a vinil-aromatelor prezintă importanță pentru îmbunătățirea calității benzinelor de piroliză.

În reacția de hidrogenare catalitică a stirenului, care posedă două sisteme nesaturate, selectivitatea va depinde de natura interacțiunii dintre catalizator și reactant.

În cazul catalizatorilor metale tranziționale, această interacțiune se va realiza prin intermediul electronilor din stratul „*d*" și va depinde, probabil, de concentrația acestor electroni.

Paladiul pe suport de alumină, constituie catalizatorul tipic al hidrogenărilor selective, în cazul stirenului, hidrogenare la etilbenzen [1]. Celelalte metale tranziționale nu sînt selective, producînd atît hidrogenarea nucleului aromatic, cît și a grupării vinilice.

S-a urmărit modul în care cuplurile metalice constituite din paladiu și un metal neplatinic din perioada a IV-a orientează selectivitatea în reacția de hidrogenare a stirenului.

În cele ce urmează se vor prezenta rezultatele obținute în cazul catalizatorilor Pd/γ-Al_2O_3 și Pd + + Mn/γ-Al_2O_3.

Dr. chim. IOAN SĂNDULESCU și chim. VASILE PÎRVULESCU, Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.
Chim. YU YONDONG, Institutul central de cercetare științifică al industriei chimice — R. P. Chineză.

Catalizatorii s-au preparat prin îmbibarea γ-Al_2O_3 cu soluție acidă de $PdCl_2$, uscare, calcinare la 550°C și reducere în curent de hidrogen la 350°C [2].

Pe catalizatorii astfel preparați s-a depus cea de-a doua componentă, manganul, prin îmbibare cu soluție de azotat de mangan, uscare, calcinare la 550°C și reducere în curent de hidrogen la 700°C.

S-au preparat catalizatorii de Pd/γ-Al_2O_3 (0,1; 0,3; 0,5% Pd) Mn/γ-Al_2O_3 (1,0% Mn) și cuplurile Mn (1,0 %) + Pd (0,1; 0,3; 0,5%) / γ-Al_2O_3.

Reacțiile de hidrogenare au fost realizate în microreactor în puls cromatografic [3]. S-a lucrat la temperaturi de reacție cuprinse între 40 și 75°C, cu vaporizarea prealabilă a stirenului la 240°C, la mărimi ale pulsului între 0,5 și 5 µl, utilizînd ca gaz purtător hidrogenul, care este și unul dintre reactanți.

S-au calculat coeficienții Henry, căldurile de adsorbție și energiile de activare ale reactanților. S-au urmărit atît hidrogenarea stirenului, cît și a etilbenzenului, precum și dehidrogenarea etilciclohexanului.

Rezultate experimentale și discuții

În cazul catalizatorilor Pd / γ-Al_2O_3, singurul produs de reacție a fost etilbenzenul (fig. 1). Se constată că randamentul în etilbenzen la hidrogenarea stirenului crește, cu creșterea concentrației paladiului de la 0,1 la 0,5% Pd, de la circa 10 la 80%. Creșterea semnificativă este însă pe domeniul 0,1—0,3 % Pd.

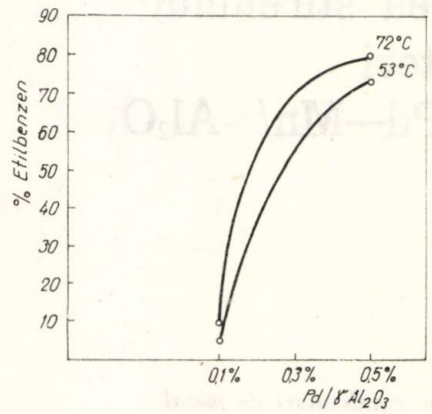


Fig. 1. Variaţia selectivităţii la etilbenzen, în funcţie de concentraţia paladiului, pentru catalizatorii Pd/ /γ-Al_2O_3 (debit de hidrogen 80 cm^3/min; puls 3 μl).

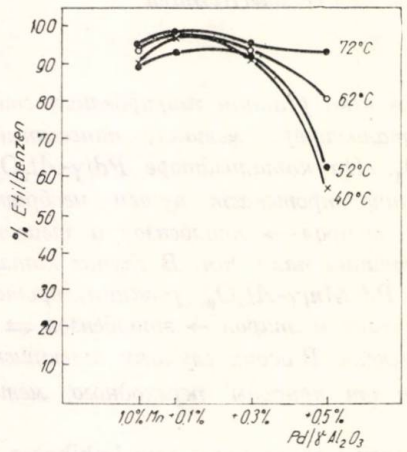


Fig. 2. Variaţia selectivităţii la etilbenzen cu natura catalizatorului şi temperatura de reacţie (debit de hidrogen 80 cm^3/min; puls 3 μl).

Reacţiile au urmat o cinetică specifică condiţiilor pulsului cromatografic [4, 5].

În cazul catalizatorului 1,0 % Mn/γ-Al_2O_3 se obţin practic conversii de 100%, cu selectivitate faţă de etilbenzen de circa 90%.

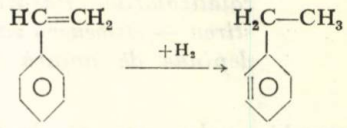
La catalizatorii bimetalici, conversiile rămîn practic totale, însă în acest caz are loc o scădere a selectivităţii la etilbenzen, pe măsura creşterii concentraţiei paladiului de la 0,1 la 0,5 %.

În figura 2 este redată variaţia selectivităţii la etilbenzen a catalizatorilor 1% Mn/γ-Al_2O_3 şi 1% Mn + Pd/γ-Al_2O_3, în funcţie de concentraţia în paladiu şi temperatura de reacţie. Se constată o creştere uşoară a selectivităţii la etilbenzen la trecerea de la catalizatorul 1% Mn/γ-Al_2O_3 la 1% Mn + 0,1% Pd/γ-Al_2O_3, după care, la creşterea conţinutului de paladiu, selectivitatea scade, şi scăderea este cu atît mai pronunţată cu cît temperatura de reacţie este mai mică.

În figura 3 este redată variaţia selectivităţii la etilbenzen în funcţie de debitul de hidrogen, ca o măsură a timpului de contact, şi de natura catalizatorului; se constată că timpul de contact are o mare influenţă la catalizatorul 1%Mn + 0,5% Pd. Creşterea debitului de hidrogen, deci scăderea timpului de contact, duce la o scădere a selectivităţii la etilbenzen. Pe întregul domeniu de debite conversia a fost totală, şi singurele produse obţinute au fost etilbenzenul şi etilciclohexanul.

Acelaşi efect, dar mai puţin pronunţat, apare dacă se ia în considerare variaţia selectivităţii la etilbenzen cu mărimea pulsului, ca o altă măsură a timpului de contact (fig. 4), în funcţie de natura catalizatorului. Se constată aceeaşi scădere semnificativă a selectivităţii la etilbenzen în cazul catalizatorului 1,0% Mn + 0,5% Pd.

În cazul catalizatorilor monocomponenţi Pd/γ-Al_2O_3, hidrogenarea stirenului a verificat o cinetică de ordinul 1 şi decurge printr-o transformare ireversibilă:



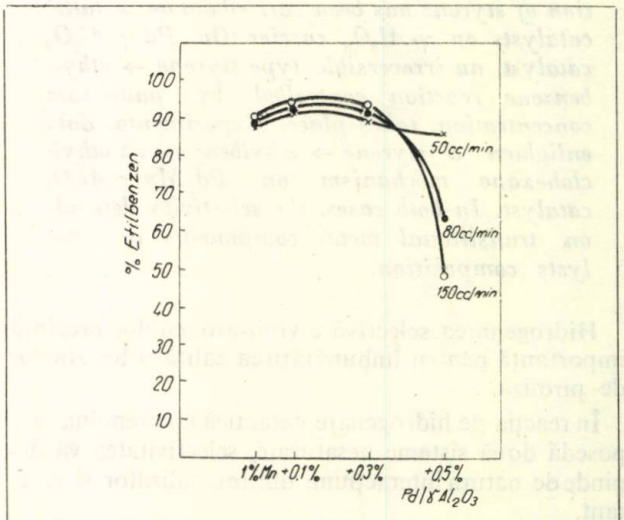


Fig. 3. Variaţia selectivităţii la etilbenzen cu natura catalizatorului şi debitul de hidrogen (temperatura de reacţie 52°C; puls 3 μl).

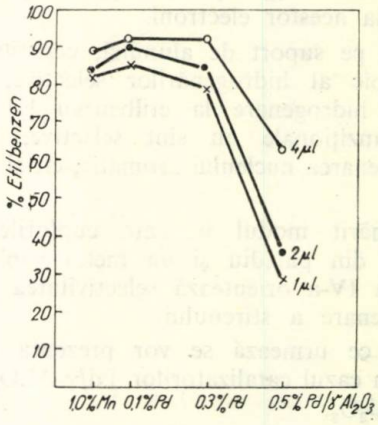
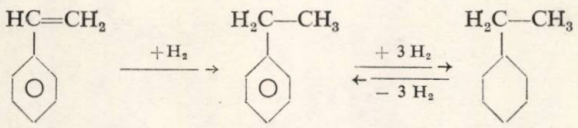


Fig. 4. Variaţia selectivităţii la etilbenzen cu natura catalizatorului şi mărimea pulsului (temperatura de reacţie 52°C; debit de hidrogen 80 cm^3/min).

Aceasta s-a dovedit şi experimental, deoarece la utilizarea ca reactant a etilbenzenului nu s-a produs nici o transformare [6].

În cazul catalizatorului 1,0% $Mn/\gamma\text{-}Al_2O_3$ şi al catalizatorilor bicomponenţi 1,0% Mn + 0,1% $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ şi 1,0% Mn + 0,3% $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ şi 1,0% Mn + 0,5% $Pd/\gamma \cdot Al_2O_3$, reacţia verifică tot o cinetică de ordinul 1, dar decurge printr-un mecanism de tipul:



care s-a verificat şi experimental. La introducerea ca reactant a etilbenzenului a rezultat practic aceeaşi compoziţie de etilbenzen netransformat şi etilciclohexan ca şi la introducerea stirenului, iar la utilizarea ca reactant a etilciclohexanului a rezultat etilbenzen.

Determinarea căldurilor de adsorbţie indică pentru stiren o scădere pe măsura creşterii concentraţiei de paladiu, de la 7 kcal/mol pentru 0,1% Pd, la 2,9 kcal/mol, pentru 0,5% $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$, în timp ce căldura de adsorbţie pentru etilbenzen este de 2 kcal/mol.

În cazul catalizatorilor bicomponenţi, căldurile de adsorbţie, atît pentru etilbenzen, cît şi pentru stiren, au valori mici, cuprinse între 2,1 şi 4,5 kcal/mol, iar pentru etilciclohexan între 1,32 şi 3,62 kcal/mol.

Stirenul, ca reactant, posedînd două sisteme nesaturate, poate interacţiona cu catalizatorul prin gruparea vinilică şi prin nucleul aromatic, concomitent pe acelaşi tip de centri activi sau consecutiv pe centri activi diferiţi.

Catalizatorii de $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ interacţionează numai prin gruparea vinilică, explicînd selectivitatea la etilbenzen.

Creşterea activităţii pe măsura creşterii concentraţiei paladiului, inversă variaţiei căldurii de adsorbţie a stirenului, poate fi pusă pe seama dispersiei metalului. Pe măsura creşterii concentraţiei paladiului se produc aglomerări, fapt pus în evidenţă şi de microscopia electronică [7].

Cel de-al doilea metal, Mn (d^7), poate interacţiona atît cu gruparea vinilică, cît şi cu nucleul aromatic. Efectul este hidrogenarea selectivă, obţinîndu-se atît etilbenzen, cît şi etilciclohexan.

În cazul catalizatorilor bimetalici [8] se poate considera că paladiul existent iniţial nuclează diferit cel de-al doilea metal. La concentraţii mici de paladiu, datorită dispersiei mai mari se nuclează o cantitate mai mare de mangan, în timp ce la concentraţii mai mari de paladiu, rămîne mai mult mangan depus direct pe suport [9, 10].

Apare că, în cazul catalizatorilor metalici, la care interacţiunea reactantului cu metalul se face prin intermediul electronilor liberi, la concentraţii scăzute de electroni liberi (Pd) interacţiunea stirenului se face prin gruparea vinilică. Cînd numărul de electroni liberi creşte, ca urmare a celui de-al doilea metal, interacţiunea se face atît cu gruparea vinilică, cît şi cu nucleul aromatic.

Tăria interacţiunii, şi deci selectivitatea în hidrogenarea stirenului, depinde de modul interacţiunii electronice dintre cele două metale şi de numărul de electroni liberi.

Concluzii

Hidrogenarea stirenului poate decurge selectiv la etilbenzen pe catalizatori $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ şi neselectiv, caz în care rezultă şi etilciclohexan pe catalizatori Mn şi Mn + $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Selectivitatea, ca şi mecanismul după care decurg reacţiile sînt dependente de natura catalizatorului, iar în cazul catalizatorilor bicomponenţi depinde şi de interacţiunea celor două metale pe suport.

Bibliografie

1. * * * Brevet S.U.A. 3493492, 1969.
2. SĂNDULESCU, I., PÎRVULESCU, V., Rev. Chimie, **11**, 1979, p. 1086.
3. GAZIEV, A. G., FILINOVSKII, B. I., YANOVSKII, M. I., Kinetika i Kataliz, **5**, 1963, p. 688.
4. ROGINSKII, G. Z., ROSENTHAL, A. L., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **146**, 1962, p. 152.
5. YANOVSKII, M. I., BERMAN, A. D., Usp. Him., **42**, 1973, p. 147.
6. MURAKAMI, Y., HATTORI, T., J. Catal, **10**, 1968, p. 114.
7. ENDTER, F., GEBAUER, H., Optik, **13**, 1956, p. 87.
8. CONSTANT, F. W., Phy. Rev., **36**, ser 786, 1930, p. 1554.
9. MAXTED, D. E., Adv. Catal. **3**, 1951, p. 129.
10. BOND, G. C., „Catalysis by Metals", London, Academic Press, 1962.

Intrat în redacţie: 18.II.1982

A 22-a Conferinţă internaţională de fibre chimice

8—10 iunie 1983, Austria

Institutul austriac de fibre chimice din Viena organizează, în perioada 8—10 iunie a.c. la Dornbin, Austria, cea de-a 22-a Conferinţă internaţională de fibre chimice. În cadrul celor 4 secţiuni, specialişti din întreaga lume vor prezenta peste 50 de lucrări privind fabricarea, prelucrarea fibrelor chimice şi aplicaţii ale acestora, utilaje de ţesut, producerea şi utilizarea materialelor plastice armate cu fibre chimice şi caracteristicile acestor materiale noi, pentru diferite sectoare ale industriei.

Informaţii se pot obţine de la:

Österreichisches Chemiefaser Institut
A-1041 Wien, Plosslgasse 8, Austria

PETRU ONU
DUMITRU GÂNJU
VASILE ABABI

Obținerea mordenitului dealuminizat

C.Z. 661.183.6

Dealuminizarea mordenitului sintetic este un proces chimic complex, influențat de o multitudine de factori, dintre care se remarcă gradul de schimb al cationilor de sodiu cu cei de hidrogen, temperatura de activare și natura acidului cu care se face dealuminizarea, raportul acid/mordenit în forma hidrogen, concentrația acidului utilizat pentru dealuminizare etc. Stabilitatea chimică și termică a probelor de mordenit dealuminizat a fost verificată prin difracție de raze X.

Synthetic mordenite dealuminization is a complex chemical process influenced by several factors, such as the degree of exchange of the sodium cations with the hydrogen ones, the activation temperature, the nature of the acid with which dealuminization is carried out, the acid/mordenite ratio in hydrogen form, the concentration of the acid used for dealuminization etc. The chemical and thermal stability of the samples of dealuminized mordenite was checked by X-ray diffractometry.

Дезалюминизирование синтетического морденита является сложным химическим процессом, на который влияет множество факторов, среди которых выявляются степень обмена натриевых и водородных катионов, температура активации и природа кислоты с помощью которой осуществляется дезалюминизирование, соотношение кислота/морденит, концентрация кислоты и др. Химическая и термическая стабильность дезалюминизированного морденита проверялась диффрактометрией рентгеновских лучей.

Mordenitul este un zeolit cu conținut ridicat de siliciu și cu proprietăți catalitice, adsorbtive și de schimb ionic foarte importante pentru practica industrială. Valoarea raportului molar SiO_2/Al_2O_3 în mordenitul natural și în cel sintetic variază aproximativ între 9 și 10. Variația relativ mică a acestui raport indică o distribuție ordonată a tetraedrilor de siliciu și aluminiu în rețeaua cristalină. Mordenitul este unul dintre primii zeoliți investigați pentru proprietățile sale de sită moleculară [1].

Structura mordenitului constă dintr-un sistem de pori paraleli la axele cristalografice *b* și *c*, formați prin legarea tridimensională a tetraedrilor de $[SiO_4]^{4-}$ și $[AlO_4]^{5-}$.

Din figura 1 se constată că structura mordenitului este formată din inele de 4, 5, 10 și 12 tetraedri de siliciu și aluminiu [2—4]. Numărul inelelor formate din 5 tetraedri este mai mare, iar stabilitatea termică ridicată a mordenitului se consideră că este datorată acestei dispuneri, care din punct de vedere energetic este foarte stabilă. Din punctul de vedere al proprietăților adsorbtive, de schimb ionic și catalitice, o importanță deosebită o au porii formați din inele ce conțin 10 sau 12 tetraedri (fig. 1). Acești pori au formă eliptică, dimensiunile de 4,0×6,0 Å, respectiv 6,7×7,0 Å și sînt paraleli cu axa cristalografică *c*. Alți pori sînt paraleli cu axa cristalografică *b* și sînt formați din cavități eliptice asemănătoare unor „buzunare" cu dimensiunile de 2,9×5,7 Å, legate între ele prin ferestre de 2,8 Å.

Obținerea mordenitului sintetic prezintă un larg interes științific și practic, concretizat printr-un număr mare de publicații și brevete. Interesul practic este datorat și faptului că mordenitul face parte dintre puținii zeoliți care prezintă o bună stabilitate în mediu acid [5—6]. Rezistă pînă la temperatura de 800°C și manifestă o activitate catalitică mare,

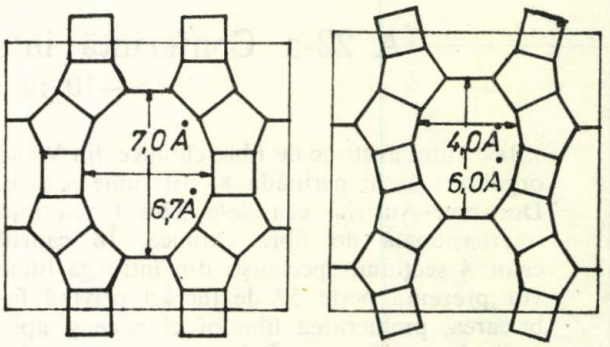


Fig. 1. Structura mordenitului.

Dr. chim. PETRU ONU, dr. chim. DUMITRU GÂNJU și prof. dr. doc VASILE ABABI, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

în special pentru reacţiile ce se desfăşoară cu participarea centrilor acizi de tip Brönsted.

Spre deosebire de zeoliţii fajazitici, mordenitul poate fi trecut complet în forma hidrogen prin tratare cu acizi minerali. Înlocuirea cationilor de sodiu cu cei de hidrogen sau cu alţi cationi imprimă mordenitului proprietăţi catalitice deosebite. Raportul molar SiO_2/Al_2O_3 din mordenit poate fi mărit fie direct prin sinteză, din sisteme conţinînd baze organice [7], fie prin dealuminizare [1, 6, 8—15], deci, prin îndepărtarea unei părţi din aluminiul structural.

Catalizatorii pe bază de mordenit şi mordenit dealuminizat sînt utilizaţi în reacţii de cracare şi hidrocracare [16—22], izomerizare şi hidroizomerizare [23—27], disproporţionare şi transalchilare [28—32], hidrogenare şi dehidrogenare [33—35], reformare [36—38], aromatizare [39], polimerizare [40], deshidratare [41], precum şi în alte reacţii.

Dealuminizarea permite obţinerea unui număr mare de catalizatori în care raportul molar SiO_2/Al_2O_3 poate varia pînă la valori de 180—200 şi chiar mai mult. Obţinerea unui mordenit dealuminizat, cu un anumit conţinut de SiO_2, este determinată de condiţiile practice de lucru. În această lucrare, pe baza datelor experimentale, s-a urmărit să se scoată în evidenţă principalii factori care influenţează procesul dealuminizării mordenitului prin tratare cu acizi minerali.

Partea experimentală

Determinările practice s-au efectuat pe un mordenit în forma sodiu, a cărui compoziţie chimică corespunde formulei: $11{,}01\ SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6{,}4\ H_2O$. Puritatea mordenitului a fost de 96—97%, restul fiind format din analcim şi material amorf. Dealuminizarea s-a efectuat pe mordenit în forma hidrogen (HM), obţinut prin descompunerea termică a formei amoniu sau prin tratarea NaM cu un acid mineral. Datele experimentale au arătat că modul de obţinere a HM nu influenţează vizibil procesul de dealuminizare şi, ca urmare, toate determinările s-au efectuat pe HM obţinut prin tratare cu acizi. Schimbul ionic şi dealuminizarea s-au efectuat în instalaţii prevăzute cu agitare, iar aluminiul din soluţia acidă s-a determinat complexometric. Pentru analiză cantitativă, proba de HM ca şi cele de mordenit dealuminizat au fost dezagregate prin fuziune cu un amestec de carbonat de sodiu şi potasiu. După dezagregare, SiO_2 s-a determinat gravimetric, iar aluminiul, complexometric. Sodiul s-a determinat flamfotometric din probe dezagregate cu acid fluorhidric. Pierderea la calcinare s-a determinat prin încălzirea probelor de mordenit în creuzete de platină, la 900°C.

Puritatea probelor de mordenit ca şi structura acestora s-au determinat prin difracţie de raze X. Datele experimentale au indicat faptul că viteza şi gradul de dealuminizare sînt influenţate de un mare număr de factori, între care schimbul ionic, activarea termică, precum şi alţi factori, care sînt prezentaţi şi discutaţi în cele ce urmează.

Schimbul ionic

Cercetările experimentale au condus la concluzia că dealuminizarea mordenitului este influenţată de proporţia în care ionii de sodiu au fost înlocuiţi prin cei de hidrogen. În acest scop, mordenitul a fost supus schimbului ionic prin una sau mai multe operaţii succesive de tratare cu $H_2SO_4 \cdot 2$ N. Schimbul ionic s-a efectuat la temperatura de 20—25°C, folosind un raport de amestecare de 600 cm^3 acid/100 g mordenit, timpul de contact pentru fiecare tratare fiind de 60 min. Datele experimentale au indicat faptul că proporţia de sodiu care a participat la schimbul ionic, pentru primele trei tratări cu acid, a fost de 87; 11,5 şi, respectiv, 1,03%. Probele uscate au fost activate termic şi supuse dealuminizării cu HCl 6 N, la temperaturi de 100—110°C şi cu agitare continuă.

Din figura 2 reiese că proporţia de Al_2O_3 extras creşte odată cu numărul operaţiilor de tratare cu acid. Diferenţe mari apar între primele două probe. Deşi cantitatea de sodiu schimbată la cea de-a doua tratare este mult mai mică, efectul ei asupra stabilităţii chimice a mordenitului este mare. Diferenţe mai mici în ceea ce priveşte gradul de schimb se constată după a doua şi a treia tratare cu acid mineral.

Menţinînd raportul acid/mordenit constant, 600 cm^3 acid/100 g mordenit, s-au efectuat dealuminizări pe probe de NaM trecute în HM prin tratare cu acid clorhidric, azotic sau sulfuric, de concentraţii diferite. S-a constatat că probele schimbate ionic folosind acizi mai diluaţi, în special cu o concentraţie de 2 N, se dealuminizează mai uşor, în timp ce natura acidului utilizat pentru schimb nu are o influenţă deosebită. Datele experimentale au indicat faptul că valoarea optimă a raportului acid/mordenit este de 400—600 cm^3 acid/100 g mordenit.

Activarea termică

Pentru ca dealuminizarea să fie mai intensă, probele de mordenit au fost în prealabil activate termic la temperaturi de 600—700°C. Se presupune

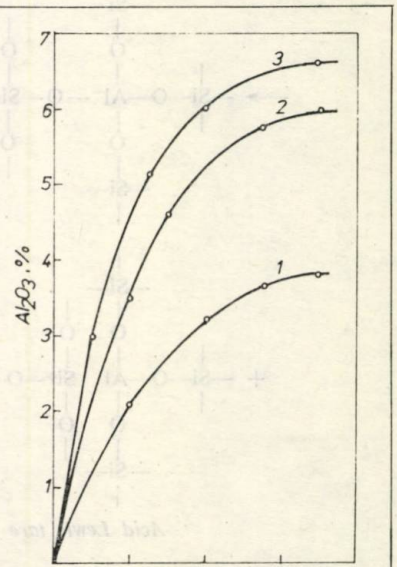
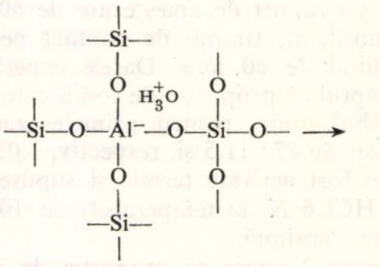
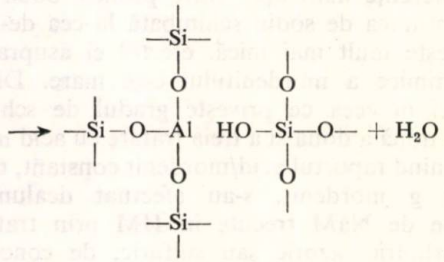


Fig. 2. Dependenţa cantităţii de Al_2O_3 îndepărtat de numărul de tratări cu acid clorhidric.

că prin încălzirea HM la această temperatură în structura lui ar avea loc transformările redate prin reacţiile (1) şi (2) [41—42]. Prin activare termică, mordenitul pierde apa de cristalizare, precum şi o parte din apa de constituţie şi în felul acesta suprafaţa de contact şi capacitatea de adsorbţie a acestuia creşte, iar moleculele de acid pătrund mai uşor în interiorul porilor:

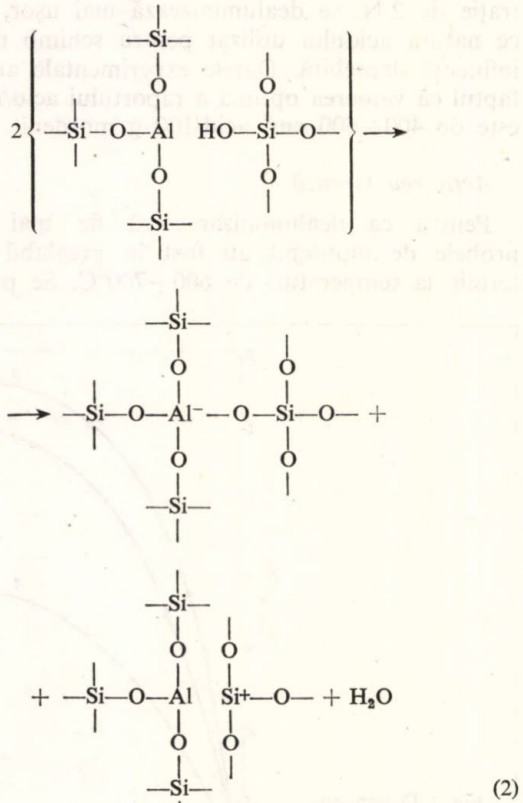


Acid Brönsted



(1)

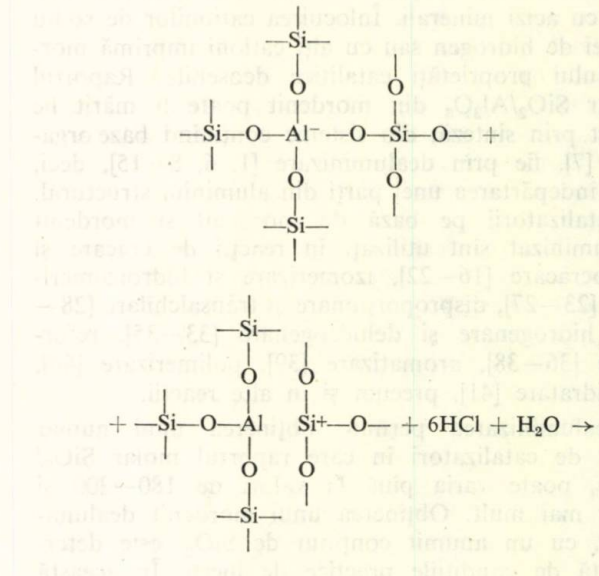
Acid Lewis slab

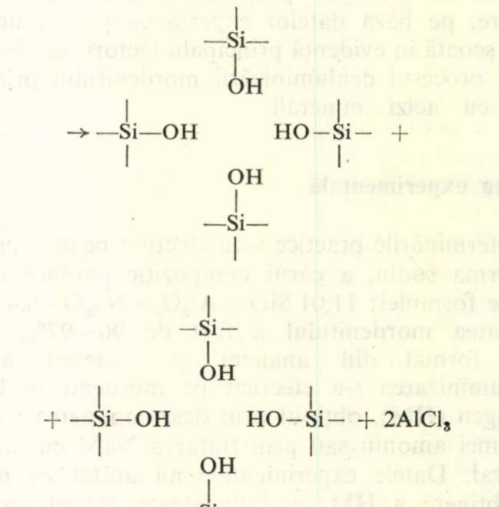


(2)

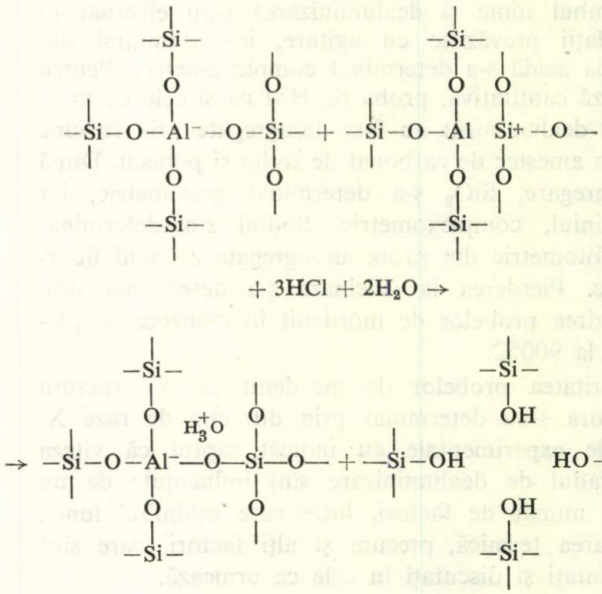
Acid Lewis tare

Autorii consideră că mordenitul adus în această stare de activare, prin contact cu un acid mineral, suferă un proces de dealuminizare care implică reacţii intracristaline ce pot fi redate prin reacţiile (3) şi (4):





(3)



(4)

Dealuminizarea mordenitului activat termic decurge, în principal, după reacţia (4) şi în proporţie mai mică prin reacţia (3). Această presupunere are la bază faptul că aluminiul tricoordinat rezultat prin activare termică în reacţia (2) este mai activ chimic, iar datele experimentale au indicat că dealuminizarea se realizează treptat, prin tratare cu acizi minerali în mai multe etape, fiecare etapă fiind precedată de activare termică.

Rolul temperaturii de activare în procesul de dealuminizare se deduce din figura 3, din care reiese că între un HM activat şi unul neactivat, prin tratare cu HCl 6 N, timp de 7 h şi la o temperatură de 90—100°C, apare o diferenţă de 5% Al_2O_3 extras. Pentru probele neactivate, viteza procesului de dealuminizare este de 4—5 ori mai mică (proba 3, fig. 3). Determinante pentru viteza cu care decurge dealuminizarea sînt temperatura şi timpul de activare. În figura 4, sînt prezentate rezultatele obţinute pe două probe activate la temperatură diferită. Probele au fost activate într-un cuptor cu mufă, timp de 7 h, în atmosferă statică de aer. Din figura 4 se constată că odată cu creşterea temperaturii de activare creşte şi viteza de dealuminizare. În cazul probei activate la 700°C gradul de dealuminizare creşte rapid, faţă de probele activate la temperaturi mai joase. În cazul probei activate la 550°C, curba dealuminizării are în partea finală un aspect liniar, cantitatea de Al_2O_3 extras crescînd cu aproximativ 0,4—0,5% pentru fiecare oră de tratare cu acid.

Temperatura şi durata de activare reprezintă parametri importanţi pentru îndepărtarea apei din structura zeoliţilor [43]. Pentru a realiza o deshidratare completă, deci o activare bună, este necesar ca zeoliţii să fie încălziţi la o temperatură de 600—750°C, timp de 4—6 h, sau la 350—400°C, timp de 2—3 h şi la presiune scăzută. Analiza termogravimetrică a unui mordenit arată că aproximativ 80—90% din apa pe care acesta o conţine este cedată în intervalul de temperatură de la 120 la 750°C, restul eliminîndu-se treptat pînă la o temperatură de 600—750°C sau mai mult. Cel mai greu se elimină apa de constituţie şi se pare că îndepărtarea ei ca şi a cationilor de sodiu din structură are un rol foarte important în trecerea acesteia în stare metastabilă, activată.

Dealuminizarea

Pentru obţinerea unor mordeniţi cu conţinut de siliciu cît mai ridicat, dealuminizarea, respectiv procesul de îndepărtare a unei părţi din aluminiul din structură, este esenţială. Pentru o dealuminizare înaintată este necesar ca NaM să fie trecut pe cît posibil în totalitate în HM, iar acesta din urmă să fie adus într-o stare activată, prin calcinare la 600—700°C, într-un timp bine stabilit. Procesul propriu-zis de dealuminizare este influenţat de temperatura la care se lucrează, de natura şi concentraţia acidului utilizat, de raportul acid/mordenit, de gradul de schimb al sodiului cu hidrogen etc. În figura 5 sînt prezentate curbele de dealuminizare a unui mordenit în forma hidrogen, prin tratare cu acid mineral, la diferite temperaturi. Dealuminizarea probelor s-a făcut cu HCl 6 N folosind raportul de 600 cm^3 acid/100 g mordenit. Din figura 5 se constată că cu

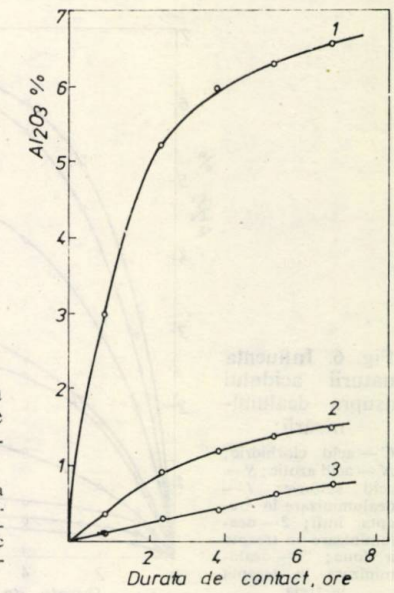


Fig. 3. Influenţa activării termice asupra dealuminizării:
1 — HM activat la 700°C; *2* — HM neactivat; *3* — produsul *1* neactivat termic după prima dealuminizare.

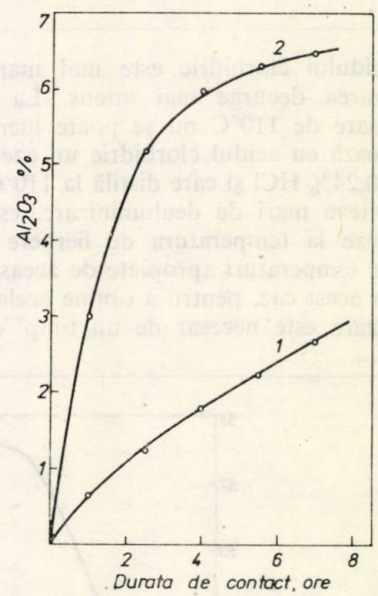


Fig. 4. Influenţa temperaturii de activare asupra dealuminizării:
1—550°C; *2*—700°C.

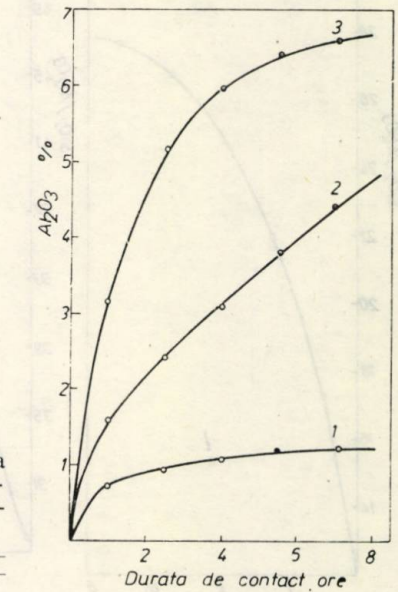


Fig. 5. Influenţa temperaturii asupra dealuminizării:
1 — 55 — 60°C; *2* — 80—85°C; *3* — 100—105°C.

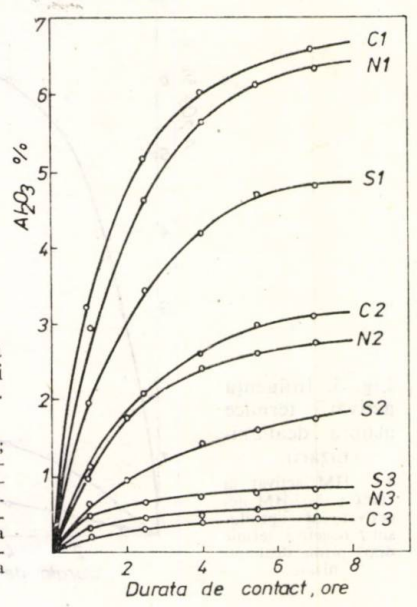


Fig. 6. Influenţa naturii acidului asupra dealuminizării:
C — acid clorhidric; *N* — acid azotic; *S* — acid sulfuric; *1* — dealuminizare în treapta întîi; *2* — dealuminizare în treapta a doua; *3* — dealuminizare în treapta a treia.

cît temperatura acidului clorhidric este mai mare, cu atît dealuminizarea decurge mai intens. La o temperatură mai mare de 110°C nu se poate lucra, deoarece apa formează cu acidul clorhidric un azeotrop care conţine 20,24% HCl şi care distilă la 110°C. Pentru a realiza viteze mari de dealuminizare, este necesar să se lucreze la temperatura de fierbere a soluţiei acide sau la temperaturi apropiate de aceasta (fig. 5, proba 2). În acest caz, pentru a obţine acelaşi grad de dealuminizare este necesar de un timp de contact aproape dublu. Pentru a cerceta influenţa pe care o are natura acidului asupra dealuminizării, folosind probe prelucrate în condiţii identice, s-a efectuat dealuminizarea la temperatura de 100—110°C cu acid clorhidric, azotic şi sulfuric, avînd o concentraţie 6 N. Rezultatele privitoare la influenţa naturii acidului sînt prezentate în figura 6, de unde se constată că, dintre acizii folosiţi, acidul clorhidric este cel mai activ. Pe aceleaşi probe s-au efectuat dealuminizări succesive, în trei etape. În acest scop, după fiecare dealuminizare probele spălate şi uscate au fost din nou activate timp de 3 h la 700°C. Din figura 6 se mai constată că în treapta a doua şi a treia dealuminizarea este mult mai lentă şi mai redusă. Aşa, de exemplu, acidul clorhidric pentru un timp de contact de 7 h extrage doar 3,1% Al_2O_3, în raport cu 6,6% în prima treaptă. În primele două trepte de dealuminizare cei trei acizi manifestă aceeaşi activitate, cel mai activ fiind acidul clorhidric, iar cel mai slab acidul sulfuric. În cea de-a treia treaptă de dealuminizare, ordinea de activitate se inversează, acidul sulfuric fiind cel mai activ (S3), iar acidul clorhidric cel mai slab (C3).

La tratarea NaM cu acizi pentru schimb ionic cel care intervine în procesul de schimb este ionul H_3^+O, al cărui diametru critic este mai mic decît diametrul cinetic al porilor mordenitului. Din această cauză, comportarea acizilor în schimbul ionic este identică. În cazul dealuminizării, comportarea celor trei acizi este diferită. Deşi, acidul sulfuric este un acid puternic şi, ca urmare, ar trebui să fie mai activ, el se comportă mai slab decît acidul clorhidric. Acest lucru este datorat faptului că în dealuminizare un rol important îl are şi anionul. Anionul SO_4^{2-}, avînd un volum mai mare în raport cu cel al Cl^- şi al NO_3^-, difuzează mai greu prin porii mordenitului. Acidul sulfuric fiind un acid bibazic, disocierea în prima treaptă este totală, în timp ce în cea de-a două treaptă, este parţială. Ca urmare, la dealuminizare participă şi ionul HSO_4^-, care este mai voluminos, atît datorită configuraţiei structurale, cît şi faptului că se găseşte hidratat. În treapta a treia de dealuminizare, acţiunea anionului SO_4^{2-} este mai bună în raport cu ceilalţi anioni, deoarece în primele două trepte de tratare, prin extragerea aluminiului, are loc o mărire a diametrului porilor, şi astfel anionul sulfuric pătrunde mai uşor în inte-

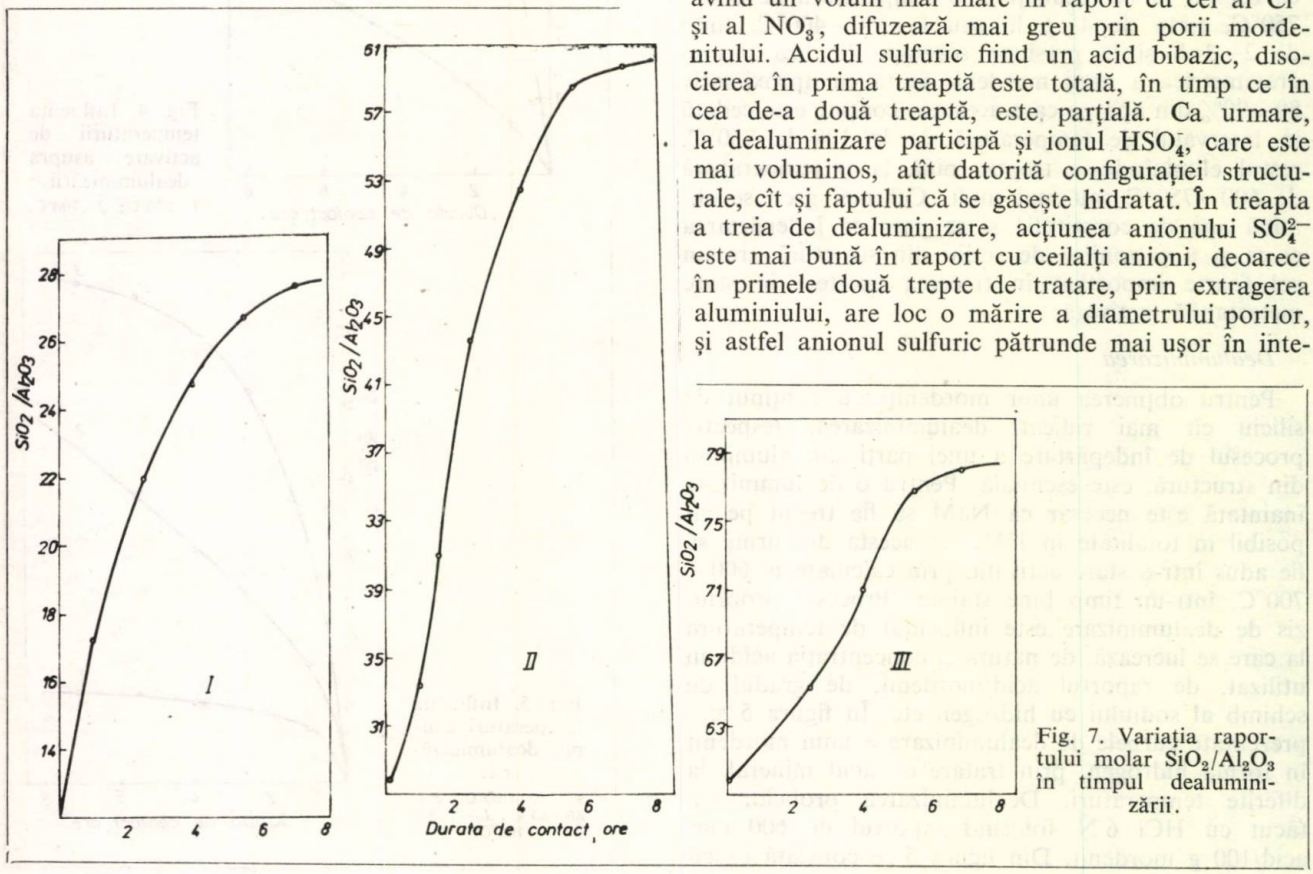


Fig. 7. Variaţia raportului molar SiO_2/Al_2O_3 în timpul dealuminizării.

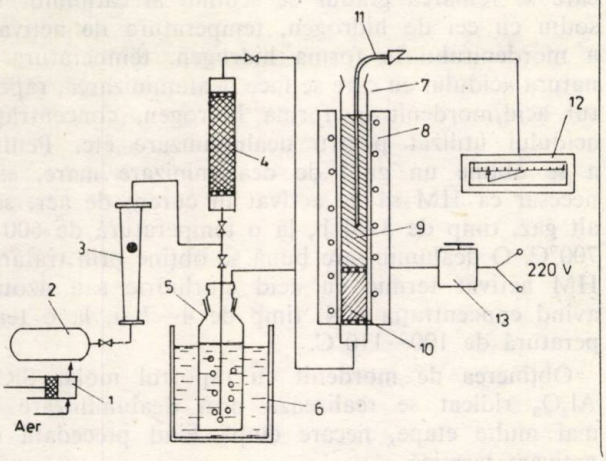


Fig. 8. Instalație pentru activarea termică a probelor de mordenit:

1 — compresor; *2* — rezervor aer comprimat; *3* — rotametru; *4* — coloană de uscare; *5* — barbotor cu apă; *6* — vas termostatat; *7* — coloană de activare; *8* — cuptor; *9* — mordenit; *10* — pîslă ceramică; *11* — termocuplu; *12* — milivoltmetru; *13* — autotransformator.

riorul cristalelor de mordenit. Cunoașterea cineticii dealuminizării are o importanță practică deosebită, deoarece ajută la obținerea unor mordeniți cu raportul molar SiO_2/Al_2O_3 dorit și reduce practic necesitatea analizei chimice cantitative a acestora. În figura 7, sînt prezentate curbele cinetice de dealuminizare a mordenitului în forma hidrogen, prin tratarea acestuia în trei etape cu HCl 6 N, la o temperatură de 100—110°C, folosind raportul de amestecare de 600 cm^3 acid/100 g mordenit. Schimbul ionic s-a efectuat cu HCl 2 N, în trei etape, iar probele filtrate, spălate cu apă distilată și uscate la 100—110°C, au fost activate termic, timp de 3 h, la 700°C.

Din figura 7 se constată că, folosind dealuminizarea în trei trepte succesive, se ajunge la un grad avansat de dealuminizare, raportul molar SiO_2/Al_2O_3 apropiindu-se de aproximativ 79.

Important pentru viteza cu care decurge dealuminizarea este modul de activare termică a probelor de HM. În acest scop, s-a construit o instalație de laborator (fig. 8) care permite activarea termică a probelor în prezența sau în absența unui curent de aer, care poate fi uscat sau saturat cu vapori de apă. Pentru ca temperatura să fie uniformă pe toată înălțimea stratului de mordenit, la partea inferioară a coloanei de activare s-a introdus un strat de pîslă ceramică, pentru a preîncălzi aerul la temperatura de regim. Datele experimentale au arătat că în procesul de dealuminizare a mordenitului activat în curent de aer uscat, sau aer saturat cu vapori de apă, la temperaturi de 20—90°C, nu au loc modificări esențiale. Acest lucru s-ar explica prin faptul că la temperaturi de activare de 600—700°C vaporii de apă nu se mai adsorb pe suprafața mordenitului și, ca urmare, nu pot influența direct reacțiile intracristaline. Deosebiri apar, însă, la probele de mordenit activate în prezența sau în absența unui curent de aer (fig. 4 și 9). Analizînd curba I—700 din figura 9 și curba *2*, din figura 3, se constată că viteza de dealuminizare în primele trei ore de tratare cu HCl 6 N este mai mare pentru probele activate în curent de aer. Prin tratare cu acid timp de trei ore, din proba activată în curent de aer, *I*—700°, se extrag aproximativ 7,45%, iar din proba 2 (fig. 4), activată în atmosferă statică de aer, numai 5,5% Al_2O_3. Cantitatea de 6,5% care se extrage din proba 2, la durata de contact cu acid de 7 ore, se îndepărtează din proba *I*—700 într-o singură oră, ceea ce corespunde practic unei productivități mai mari și unui consum de energie mai mic. Probele activate în curent de aer prezintă avantajul că se dealuminizează mai ușor.

În general, probele activate termic în curent de aer, în toate treptele de dealuminizare, au o reactivitate mai mare. Acest lucru s-ar explica și prin faptul că, în aceste condiții, apa din mordenit este îndepărtată mai ușor, fiind antrenată de către aer și, ca urmare, deshidratarea este mai bună.

Stabilitatea termică și chimică a mordenitului dealuminizat

Determinările experimentale au arătat că obținerea mordenitului cu raport molar SiO_2/Al_2O_3 mare necesită tratarea acestuia cu acizi minerali, în special clorhidric sau azotic, cu o concentrație de 4—6 N, precum și activarea termică la temperaturi de 600—700°C. Pentru a determina stabilitatea chimică și termică a probelor inițiale și a celor supuse dealuminizării, acestea au fost analizate roentgenografic. Rezultatele acestor cercetări sînt prezentate în figura 10. Analizînd difractogramele se constată că, deși mordenitul inițial, NaM, a fost supus timp de trei ore la schimb ionic cu HCl 2 N, activat termic 9 h la 700°C, și apoi dealuminizat în trei etape cu HCl 6 N la 100—110°C, el nu a suferit modificări structurale esențiale. Determinările pri-

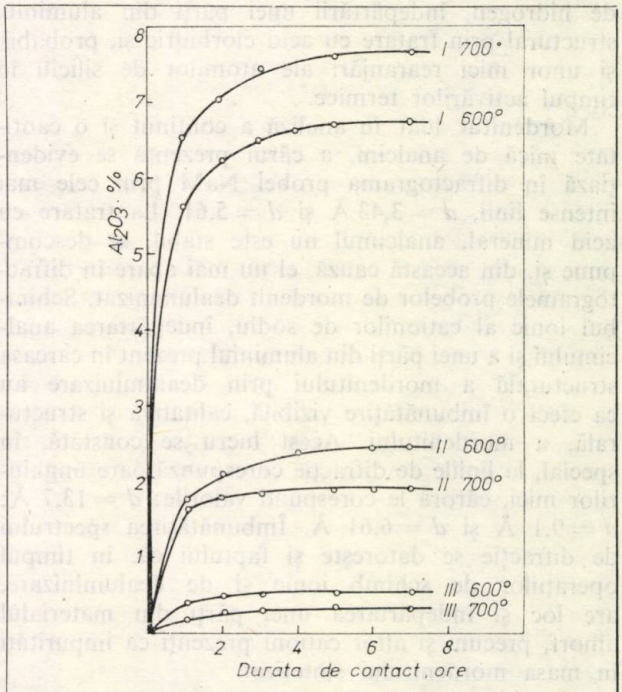


Fig. 9. Influența temperaturii de activare asupra vitezei de dealuminizare:

I — prima treaptă de activare; *II* — a doua treaptă de activare; *III* — a treia treaptă de activare.

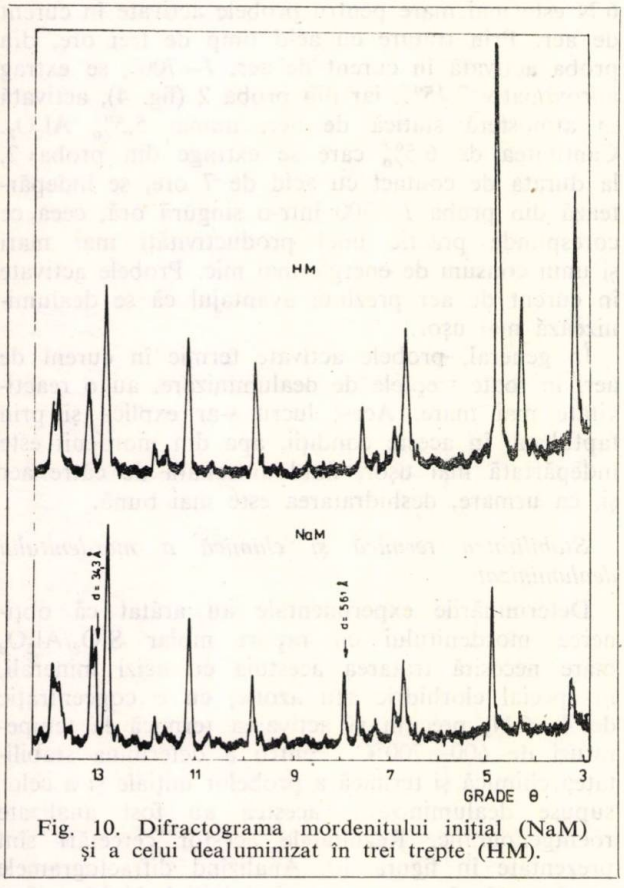


Fig. 10. Difractograma mordenitului inițial (NaM) și a celui dealuminizat în trei trepte (HM).

vind distanțele dintre planurile reticulare ale structurii HM și a celui dealuminizat au indicat mici variații ale acestora în raport cu cele corespunzătoare mordenitului inițial. Aceste variații sînt datorate schimbului ionic al cationilor de sodiu cu cei de hidrogen, îndepărtării unei părți din aluminiul structural prin tratare cu acid clorhidric și, probabil, și unor mici rearanjări ale atomilor de siliciu în timpul activărilor termice.

Mordenitul luat în analiză a conținut și o cantitate mică de analcim, a cărui prezență se evidențiază în difractograma probei NaM prin cele mai intense linii, $d = 3{,}43$ Å și $d = 5{,}61$. La tratare cu acid mineral, analcimul nu este stabil, se descompune și, din această cauză, el nu mai apare în difractogramele probelor de mordenit dealuminizat. Schimbul ionic al cationilor de sodiu, îndepărtarea analcimului și a unei părți din aluminiul prezent în carcasa structurală a mordenitului prin dealuminizare au ca efect o îmbunătățire vizibilă, calitativă și structurală, a mordenitului. Acest lucru se constată, în special, la liniile de difracție corespunzătoare unghiurilor mici, cărora le corespund valorile: $d = 13{,}7$ Å; $d = 9{,}1$ Å și $d = 6{,}61$ Å. Îmbunătățirea spectrului de difracție se datorește și faptului că, în timpul operațiilor de schimb ionic și de dealuminizare, are loc și îndepărtarea unei părți din materialul amorf, precum și altor cationi prezenți ca impurități în masa mordenitului sintetizat.

Concluzii

Dealuminizarea mordenitului este un proces complex, influențat de o multitudine de factori, dintre care se remarcă gradul de schimb al cationilor de sodiu cu cei de hidrogen, temperatura de activare a mordenitului în forma hidrogen, temperatura și natura acidului cu care se face dealuminizarea, raportul acid/mordenit în forma hidrogen, concentrația acidului utilizat pentru dealuminizare etc. Pentru a se obține un grad de dealuminizare mare, este necesar ca HM să fie activat în curent de aer, sau alt gaz, timp de 3—4 h, la o temperatură de 600—700°C. O dealuminizare bună se obține prin tratarea HM activat termic cu acid clorhidric sau azotic, avînd concentrația 6 N, timp de 4—7 h, la o temperatură de 100—110°C.

Obținerea de mordenit cu raportul molar SiO_2/Al_2O_3 ridicat se realizează prin dealuminizare în mai multe etape, fiecare etapă fiind precedată de activare termică.

Analiza difractometrică a arătat că, în condițiile corespunzătoare dealuminizării, mordenitul este stabil chimic și termic.

Bibliografie

1. SAND, L. B. ,,Molecular Sieves'' Soc. Chem. Ind. London, 1968, p. 71.
2. MEIER, W. M. și OLSON, D.H., ,,Second Int. Conf. on Molecular Sieve Zeolites, sept. 8—11, 1970, p. 386.
3. REES, L. V. C și RAO, A., Trans. Faraday Soc., **62**, 1966, p. 2103.
4. BARRER, R. M., Endeavour **23**, **90**, 1964, p. 1220.
5. KEOHG, A.H. și SAND L. B., ,,J. Am. Chem. Soc., **83**, 1963, p. 3536.
6. BELENIKAYA, I. M., DUBININ, M. M. și KRIȘTOFORI, Izv. Akad. Nauk S·S.S.R,, **10**, 1967, p. 2164.
7. SENDEROV, E. E., ZUBCOV, A. M., LIPKIND, B. A., DODAȘEV, F. B., VOROBIEVA, I. G. și LEBEDEOVA, A. V., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1981, p. 884.
8. FRILLETTE, V. J. și RUBIN, M. K., J. Catalysis, **4**, 1965, p. 310.
9. SAND, L. B., Brevet Franța, 2030625; C.A. 75, 1971, 38580 a.
10. CHEM, N. Y. și SMITH, F. A., Brevet R.F.G., 1948776; C.A. 72,. 1970, 123668t.
11. PENCHEV, V., MAVRODINOVA, V., și TUMNEV, B., Izv. Khim. 9, nr. 4, 1976, p. 730.
12. CHEN, N. Y. și SMITH, F.A., Inorg. Chem. **15**, nr. 2, 1976, p. 295.
13. WOLF, F. și HEINO, J., Chem. Tech., **25**, nr. 12, 1973, p. 736.
14. MIȘIN, I. V., CLEACIKO-GURVICI, A. L. și RUBINȘTEIN, A. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S,R., **2**, 1973, p. 445.
15. WEISZ, P. B. și MIALE, J. N., J. Catalysis, **4**, nr. 4, 1965, p. 527.
16. FRILLETTE, V. J., ROSINSKI, E. J. și WEISZ, P. B., Brevet Belgia 612552, 1962, C.A. 59, 1963, 2213a.
17. CHESTER, A. W., SCHWARTZ, A. B. și STOVER, W. A., Brevet S.U.A. 4137152, 1979, C.A. 90, 1979, 139982y.
18. HILFMAN, L., Brevet S.U.A. **4**, 121996, 1978; C.A. 90, 1979, 74205a.
19. KIMBERLIN, CH. N., Brevet S.U.A., 3247098, 1965; C.A. 1966,. 19296h.
20. REYNOLDS, R. W., Brevet S.U.A. 4100056, 1978; C.A. 90, 1979, 25865g.
21. POLLIZER E. L., Brevet S.U.A. 3542671, 1970; C.A. 74, 1971, 44083m.
22. MIALE, J. N. și WEISZ, P. B., Brevet S.U.A. 3432568, 1969; C.A. **70**, 1969, 98492e.
23. KRANICH, W. L., MA, Y.H., SAND, L. B., WEISZ, A. H. și ZWIEBEL, I. Advances in Chem. Series No. 101, ,,Molecular Sieve Zeolities-I, 1971, p. 502.
24. BENESI, H. A., Brevet S.U.A. 3527835, 1970; C.A., 74, 1 71, 5295n.
25. SIE SWAN TIONG, Brevet R.F.G. 2320222, 1973; CA 9 **80**, 1974, 41314a
26. TAKASE, S. S. și TOMONOSI, U. M., Brevet Japonia 2219736, 1972; CA, **78**, 1973, 110514p.
27. MARTIN, F. O. și GEOFFREY, D., Brevet R.F.G. 2000491; CA. **74**, 1971, 99606q.
28. OTAMI, S., IWAMURA, T., HAYASCHI, S. și OGAWO, D. Brevet R.F.G. 1919140, 1970; CA. **72**, 1970, 132266n.
29. MNLASKEY, B. F., Brevet S.U.A. 3668268, 1972; C.A **77**, 1973, 100718.
30. MITSCHE, R. T., Brevet R.F.G. 1946187, 1970; CA. **73**, 1970, 27300s.
31. LANDIS, P. S. și VENUTO, P. B., Brevet Anglia, 1063028, 1967; C.A, **67**, 1967, 11324t.
32. SCHMIDT, G. J. și SHABTAI, J., Brevet R.F.G., 2200650, 1972; C.A. **77**, 1973, 126139k.
33. FRILETTE, V. J., Brevet 1423719, 1966; C.A. **65**, 1966, 10190e.
34. MIYOSHI, H. și KUWAHARA, N., Brevet Japonia, **75**, 160166, 1975; C.A. **84**, 1975, 155124b.
35. HAYES, J. C. și MITSCHE, R. T., Brevet S.U.A. 3499836, 1970; C.A. **72**, 1970, 134927c.
36. FISHEL, N. A., Brevet S.U.A. 3477964, 1969; C.A., **72**, 1970, 23191q.
37. BERTOLACINI, R. J., Brevet S.U.A. 4018711, 1977; C.A. **87**, 1977. 556141c.
38. SHENG, M.N., MAMENISKIS, W. A. și RYAN, P. W., Brevet S.U.A. 4022681, 1977; C.A., **87**, 1977, 70828w.
39. FISHEL, N. A., Brevet S.U.A. 3515769, 1970; C.A., 73, 1970, 37173s
40. KEOUGH, A. H., Brevet S.U.A. 3244766, 1966; C.A., **64**, 1966, 19410a.
41. UYTTERHEEVEN, J. B., CHRISTNER, L. G. și HALL, W. K., J. Phys. Chem., **69**, 1965, p. 2117.
42. CANNINGS, F. R., J. Phys. Chem., **72**, 1968, p. 4691.
43. ONU, P. și ABABI, V. Mater. Constr. 3, nr. 2, 1973, p. 116.

Intrat în redacție: 18.II.1982

DAMIAN AXENTE
VICTOR MERCEA
MIHAIL ABRUDEAN
AUREL BÂLDEA

Purificarea catalitică a amestecului gazos dintr-un laser de tip TEA cu CO_2, în circuit închis

C.Z.: 66.067:621.378.325

Este prezentat un sistem pentru purificarea și recircularea amestecului gazos ($CO_2 + N_2 + He$) pentru un laser pulsant de tip TEA cu CO_2. Acest sistem este prevăzut cu un reactor catalitic cu Pd/Al_2O_3 sau Cu/ZnO, Al_2O_3 pentru recombinarea oxidului de carbon cu oxigenul, formate în cavitatea laser prin descompunerea bioxidului de carbon sub acțiunea descărcărilor electrice. Concentrațiile de CO și O_2 în regim de funcționare staționară se mențin astfel la valori foarte scăzute, eliminîndu-se proasta funcționare a laserului, datorată descărcărilor electrice excesive. Laserul care în circuit închis nu mai funcțio neazănormal după cîteva sute de impulsuri, a lucrat timp îndelungat cu sistemul de purificare și recirculare, la aceeași energie pe impuls, fără un consum prohibitiv de heliu.

A system for purification and recirculation of the gas mixture ($CO_2 + N_2 + He$) for pulsed TEA CO_2 laser is presented. This system includes a catalytic reactor with Pd/Al_2O_3 or Cu/ZnO, Al_2O_3, to recombine CO and O_2, formed by the discharge — induced decomposition of the CO_2. This gives low steady — state levels of CO and O_2 and eliminates laser failure, due to excessive arcing. Laser, which normaly fails after a few hundred pulses when sealed, has been run, with this system, at the same energy per pulse, for long time without prohibitive consumption of helium.

Описывается система очистки и рециркуляции газовой смеси ($CO_2 + N_2 + He$) для пульсирующего лазера типа TEA с CO_2. Система включает каталитический реактор с Pd/Al_2O_3 или Cu/ZnO, Al_2O_3 для рекомбинации окиси углерода с кислородом которые образуются в лазерной полости разложением углекислоты под действием электрических разрядов. Таким образом, концентрация CO и CO_2 поддерживается на очень низком уровне, тем самым избегаются неполадки в работе лазера из-за преувеличенных электрических разрядов. Лазер который в замкнутом обороте начинает работать ненормально после нескольких сот импульсов работает долгое время если он предусмотрен системой очистки и рециркуляции, при той же энергии импульса, без чрезвычайно высокого расхода гелия.

Funcționarea stabilă a unui laser TEA cu bioxid de carbon necesită alimentarea continuă a cavității cu amestec de gaze: $CO_2 + N_2 + He$, datorită descompunerii bioxidului de carbon și formării unor specii moleculare electronegative, care duc la descărcări în arc electric și implicit la scăderea performanțelor laserului.

Disocierea bioxidului de carbon datorită descărcărilor electrice [1—3]:

$$CO_2 + e \longrightarrow CO + O + e \qquad (1)$$

este procesul major, care duce la alterarea funcționării laserului. Oxigenul atomic astfel format, reacționează cu azotul, sub acțiunea descărcărilor electrice, formînd oxizi de azot: NO, NO_2, N_2O_4, care de asemenea provoacă proasta funcționare a laserului.

Funcționarea unui laser în circuit deschis (cu alimentare continuă de amestec proaspăt de gaze $CO_2 + N_2 + He$) necesită o cantitate importantă de heliu (gaz costisitor) care nu este recuperat.

În această lucrare se prezintă un sistem de purificare și recirculare a amestecului gazos din cavitatea laser. Amestecul de $CO_2 + N_2 + He$ este vehiculat în circuit închis, fiind trecut printr-un reactor catalitic pentru recombinarea oxidului de carbon cu oxigenul.

Partea experimentală

Studiul recombinării catalitice a oxidului de carbon cu oxigenul a fost realizat în instalația prezentată în figura 1.

Dr. chim. DAMIAN AXENTE, prof. dr. doc. VICTOR MERCEA, dr. ing. MIHAIL ABRUDEAN și chim. AUREL BÂLDEA, Institutul de tehnologie izotopică și moleculară, Cluj-Napoca.

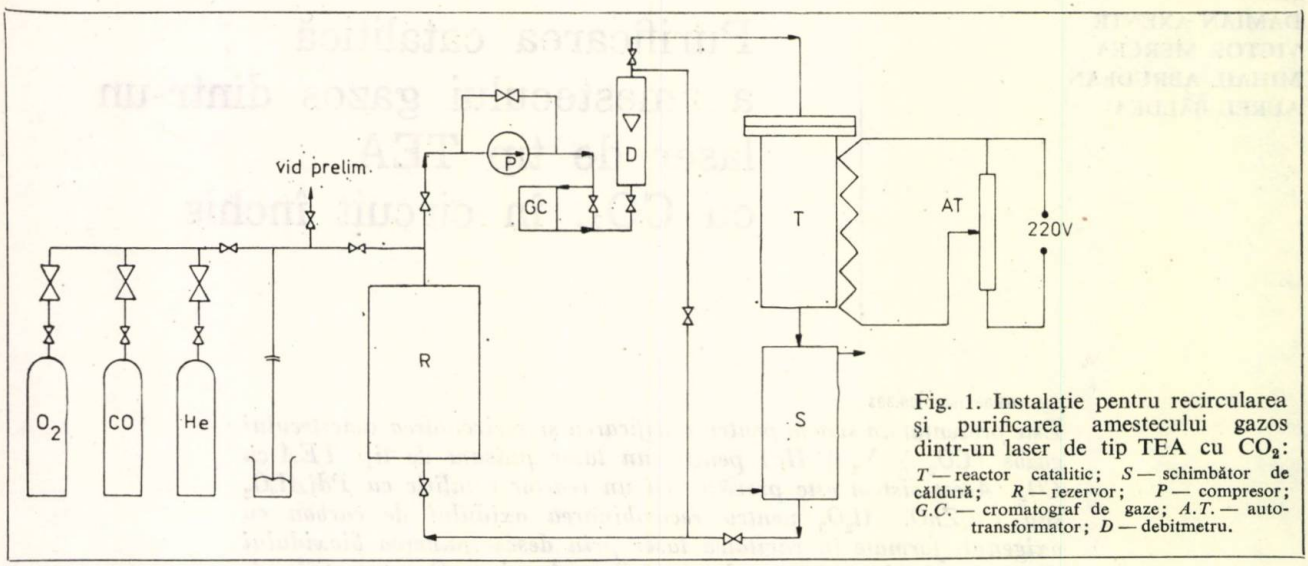


Fig. 1. Instalaţie pentru recircularea şi purificarea amestecului gazos dintr-un laser de tip TEA cu CO_2:
T — reactor catalitic; *S* — schimbător de căldură; *R* — rezervor; *P* — compresor; *G.C.* — cromatograf de gaze; *A.T.* — autotransformator; *D* — debitmetru.

Reactorul *T*, din oţel inoxidabil (lungime 400 mm, diametrul interior 25 mm) prevăzut cu o încălzire electrică exterioară, este alimentat cu amestecuri cunoscute de $O_2 + CO + He$, preparate în rezervorul *R* (fig. 1) de volum 20 l. Amestecul de gaze a fost circulat cu compresorul *P*, iar debitul a fost măsurat cu debitmetrul *D*.

Analiza gazelor s-a realizat cu un cromatograf DC-7 (folosind o coloană cu sită moleculară 5 A) legat on-line la instalaţie.

La ieşirea din reactorul *T* gazele sînt răcite cu ajutorul unui schimbător de căldură *S* (fig. 1).

Au fost utilizaţi doi catalizatori comerciali: Pd/Al_2O_3 produs din import şi Cu/ZnO, Al_2O_3, produs indigen în cantităţi de 180, respectiv 230 g.

Rezultate şi discuţii

În figura 2 este prezentată variaţia concentraţiei oxigenului în funcţie de timp, din momentul pornirii circulaţiei amestecului gazos, pentru diferite temperaturi ale patului de catalizator Pd/Al_2O_3, iar în figura 3, pentru catalizatorul Cu/ZnO, Al_2O_3.

Crescînd debitul de circulaţie de la 200 la 1 500 l/h se constată că la peste 600 l/h viteza de recombinare nu mai este influenţată de debitul de circulaţie.

S-a măsurat viteza de reacţie oxid de carbon — oxigen pentru mai multe temperaturi (120; 140 şi 160°C) şi s-a determinat dintr-o reprezentare Arrhenius energia de activare de 29,1 kcal/mol, pentru catalizatorul Pd/Al_2O_3.

Sistemul de purificare şi recirculare a amestecului gazos a fost ataşat la laserul TEA cu CO_2, construit la I.T.I.M., Cluj-Napoca şi s-a determinat variaţia concentraţiei componentelor amestecului gazos în timpul funcţionării lui. Cavitatea laser a fost cuplată la instalaţie în locul rezervorului *R* (fig. 1).

În figura 4 este prezentată creşterea concentraţiei oxigenului în funcţie de numărul de impulsuri, la funcţionarea laserului în circuit închis, reactorul de recombinare nefiind în funcţiune. Viteza medie de formare a oxigenului, determinată în aceste condiţii, este de $5{,}22 \cdot 10^{-6}$ mol oxigen/impuls.

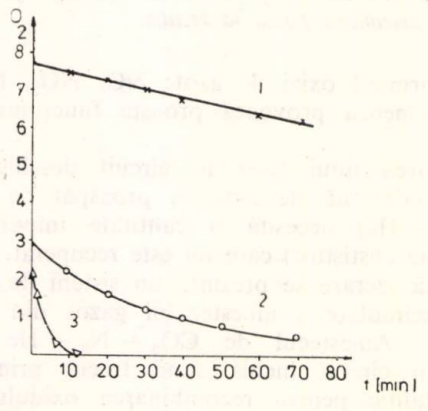


Fig. 2. Variaţia concentraţiei de oxigen în funcţie de timp pentru diferite temperaturi ale patului de catalizator Pd/Al_2O_3:
1 — 120°C; amestec 7,3% O_2; 5,6% CO; 14% N_2 şi 73,1% He; *2* — 140°C; amestec 3% O_2; 8,4% CO; 3% N_2 şi 85,6% He; *3* — 160°C; amestec 2,2% O_2; 5,3% CO; 1,6% N_2 şi 90,9% He.
Debit de recirculare: 1500 l/h; viteza: 0,85 m/s; presiune atmosferică.

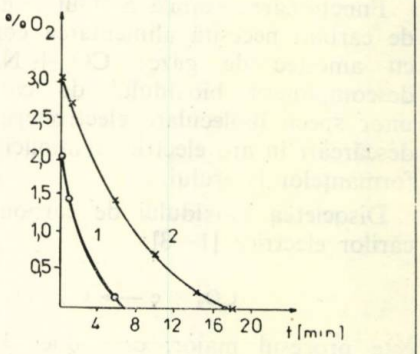


Fig. 3. Variaţia concentraţiei de oxigen în timp pentru catalizatorul Cu/ZnO, Al_2O_3:
1 — 190°C; amestec 1,9% O_2; 6,5% CO; 1,5% N_2 şi 90,1% He; *2* — 190°C; amestec 3,1% O_2; 5,4% CO; 3,6% N_2 şi 87,9% He.
Debit de recirculare: 1 500 l/h; viteza: 0,85 m/s; presiune atmosferică.

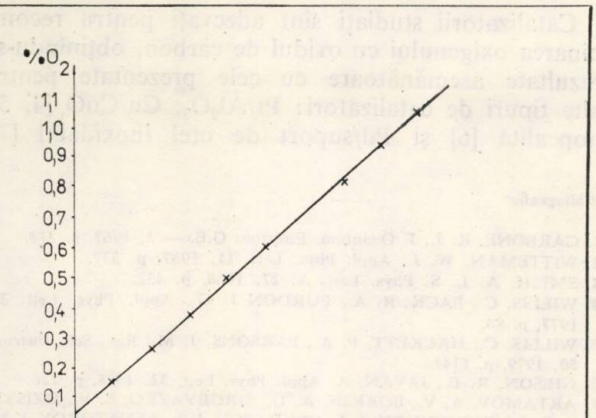


Fig. 4. Creşterea concentraţiei de oxigen din amestecul $CO_2 + N_2 + He$ în funcţie de numărul de impulsuri laser. Debit de recirculare 1 500 l/h.

În tabelul 1 este prezentată concentraţia oxigenului şi azotului în amestecul $CO_2 + N_2 + He$, determinată la intrarea în cavitatea laser, pentru funcţionarea lui în circuit închis, la presiune atmosferică, frecvenţa 1 Hz şi energia de circa 5 J/impuls. Reactorul catalitic conţinea Pd/Al_2O_3, la temperatura de 190°C, iar debitul de recirculare a fost de 1 500 l/h.

Tabelul 1

Timp, min	Concentraţie oxigen, %	Concentraţie azot, %	Observaţii
0	0,007	16,95	
6	0,007	17,55	Circuit închis, laserul nu este pornit
10	0,010	17,38	
15	0,010	17,55	
0	0,049	17,55	
5	0,054	17,63	
10	0,056	17,54	Circuit închis, laserul este în funcţiune
25	0,055	17,63	
40	0,063	17,80	
50	0,068	18,06	
70	0,054	18,15	
107	0,019	18,23	Circuit închis, laserul oprit
113	0,022	18,23	
116	0,061	18,28	
122	0,061	18,32	
129	0,066	18,40	Circuit închis, laserul este în funcţiune
144	0,056	18,32	
149	0,056	18,32	
159	0,076	17,98	

Tabelul 2 prezintă concentraţia oxigenului şi azotului în amestecul $CO_2 + N_2 + He$, determinată la ieşirea din cavitatea laser, pentru funcţionarea lui în circuit deschis cu o alimentare continuă de amestec gazos proaspăt cu un debit de 180 l/h. Laserul a funcţionat la presiunea atmosferică cu frecvenţa de 1 Hz, energia fiind de circa 4,5 J/impuls.

În tabelul 3 se prezintă variaţia concentraţiei oxigenului determinată la intrarea, respectiv ieşirea din cavitatea laser, în condiţiile funcţionării sistemului de purificare şi recirculare a amestecului gazos. Laserul a funcţionat la presiunea atmosferică, cu frecvenţa de 1 Hz şi energia de circa 5 J/impuls.

În timpul funcţionării laserului concentraţia oxigenului atinge valori staţionare (tabelul 1) de circa 5 ori mai mari decît în cazul opririi acestuia. La o funcţionare a laserului cu alimentare continuă de amestec proaspăt de gaze (180 l/h, determinat experimental), concentraţia oxigenului atinge valoarea de palier (0,33%, tabelul 2) care este de 2,2 ori mai

Tabelul 2

Timp, min	Concentraţie oxigen, %	Concentraţie azot, %	Observaţii
0	0,017	16,50	Laserul oprit
5	0,27	16,56	
10	0,31	16,61	
20	0,33	17,08	
30	0,33	16,69	Laserul pornit
40	0,33	16,99	
50	0,34	16,86	
65	0,34	16,86	

mare decît concentraţia de palier (0,15%) obţinută la funcţionare în circuit închis, în condiţiile recombinării catalitice a oxigenului cu oxidul de carbon (tabelul 3).

Tabelul 3

Timp, min.	Concentraţie O_2 intrare laser, %	Concentraţie O_2 ieşire laser, %
0	0,007	—
5	0,049	0,096
10	0,054	0,114
15	0,056	0,130
30	0,055	0,141
45	0,063	0,141
60	0,068	0,147
75	0,054	0,155
120	0,061	0,157
137	0,066	0,144
150	0,056	0,151
160	0,064	0,147

Starea de funcţionare staţionară se atinge după circa 30 min (tabelul 3), cînd concentraţia de oxigen la intrare, respectiv la ieşire, din cavitatea laser, se păstrează constante.

S-a obţinut o funcţionare stabilă a laserului TEA cu CO_2, în circuit închis, energia lui neavînd de suferit, timp de 159 min. (tabelul 1).

Concluzii

S-au efectuat încercări pe durata de 4—8 h, în care laserul TEA cu CO_2 a lucrat în circuit închis în condiţiile recombinării catalitice a oxigenului şi oxidului de carbon, cu acelaşi amestec iniţial de $CO_2 + N_2 + He$. S-a constatat o funcţionare stabilă menţinîndu-se constante energia pe impuls, frecvenţa şi celelalte caracteristici ale laserului.

Utilizarea sistemului de purificare şi recirculare a amestecului gazos, din cavitatea laser, $CO_2 + N_2 + He$, permite funcţionarea stabilă pe perioade îndelungate a laserului TEA cu CO_2, fără consum prohibitiv de heliu, cu păstrarea energiei impulsului. Costul energiei şi al catalizatorului pentru instalaţia de purificare catalitică a amestecului gazos $CO_2 + N_2 + He$ dintr-un laser de tip TEA este neglijabil faţă de costul heliului.

Catalizatorii studiaţi sînt adecvaţi pentru recombinarea oxigenului cu oxidul de carbon, obţinîndu-se rezultate asemănătoare cu cele prezentate pentru alte tipuri de catalizatori: Pt/Al_2O_3, Cu/CuO [4, 5], hopcalită [6] şi Pd/suport de oţel inoxidabil [7].

Bibliografie

1. CARBONE, R. J., J. Quantum. Electron. Q.E. — 3, 1967, p. 373.
2. WITTEMAN, W. J., Appl. Phys. Lett. **11**, 1967, p. 337.
3. SMITH, A. L. S. Phys. Lett. A. **27**, 1968, p. 432.
4. WILLIS, C., BACK, R. A., PURDON J. G., Appl. Phys. Lett. **31**, 1977, p. 84.
5. WILLIS, C., HACKETT, P. A., PARSONS, J. M., Rev. Sci., Instrum. **50**, 1979, p. 1141.
6. GIBSON, R. E., JAVAN, A. Appl. Phys. Lett, **32**, 1978, p. 726.
7. ARTAMOV, A. V., BORKIN, A. G., DROBYAZKO, S. V., DZISYK, A. P., LAZURCENKOV, A. I., NEKRASOV, A.A., SENATOROV, Y.M., Kvant. Electron, **8**, 1981, p. 1134.

Intrat în redacţie: 12. I. 1982

recenzii

*** Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. F. Fluorine. Supplement Volume 3. Compounds with Hydrogen. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. F. Fluor. Volum suplimentar 3. Compuşi cu hidrogenul.** Springer Verlag, Berlin, 1982.

Fluorul a fost descris prima dată în tratatul Gmelin în anul 1926, într-un volum care trata proprietăţile fluorului elementar şi compuşii săi cu hidrogenul, oxigenul şi azotul. Acest volum de bază a fost completat în 1959 cu un prim supliment, care acoperea aceleaşi teme. Volumul suplimentar 2, apărut în 1980, descrie proprietăţile fluorului atomic, moleculei F_2 şi ionilor de fluor. Recentul supliment 3 descrie numai compuşii cu hidrogenul, urmînd ca într-un nou volum să fie trataţi compuşii fluorului cu oxigenul şi azotul. Potrivit sistemului de clasificare folosit de tratatul Gmelin ar trebui ca şi fluorurile gazelor nobile să fie tratate la fluor, dar acestea au fost descrise în volumul „Edelgasverbindungen" apărut în 1970. Potrivit aceluiaşi sistem de clasificare, compuşii fluorului cu alte elemente sînt trataţi în volumele corespunzătoare dedicate elementelor respective.

Volumul recenzat este consacrat integral compuşilor fluorului cu hidrogenul, adică acidului fluorhidric HF anhidru şi soluţiilor sale apoase (cu proprietăţi total diferite), ionilor F^-, HF^-, HF^+, H_2F^+, H_2F^-, $H_3F_2^+$, HF_2^-, $H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$, $H_4F_5^-$ şi moleculelor HF_2 şi H_2F, despre a căror existenţă puţini chimişti au cunoştinţă. Unele dintre aceste specii sînt foarte puţin investigate.

Bineînţeles, cea mai mare parte a volumului, este ocupată de tratarea HF. Progresul înregistrat în ultimii 20 ani în studiul acestei combinaţii a fost considerabil şi este legat de cercetarea laserilor cu HF, în relaţie cu unele procese cu transfer de energie. Astfel, proprietăţile acidului fluorhidric gazos au fost mult cercetate, ca şi comportarea HF lichid anhidru, utilizat ca solvent în numeroase sisteme. S-a publicat mult şi despre natura, aciditatea şi comportarea soluţiilor apoase de acid fluorhidric.

Primele 316 pagini (din 344 ale volumului) sînt consacrate compusului HF. Se descrie prepararea în laborator şi pe scară industrială a HF, ca şi a compuşilor marcaţi cu deuteriu, tritiu şi ^{18}F, condiţiile de păstrare, mînuire şi transport, utilizări, date despre toxicitate şi măsuri de protecţie. Este interesant de menţionat că producţia mondială de HF (fără ţările socialiste) era de 1045 mii t în 1972 şi 1820 mii t în anul 1980. Numai în S.U.A. consumul de HF a crescut de la 205 mii t în 1965 la 316 mii tone în anul 1979, ceea ce demonstrează utilitatea acestui compus în tehnologiile moderne. În volum sînt redate schemele tehnologice de fabricare a HF pentru mai multe procese aplicate industrial. Ca principale utilizări ale acidului fluorhidric se menţionează fabricarea fluorurii de aluminiu şi a criolitei, obţinerea fluorului elementar, producerea UF_4 (cu acid fluorhidric) şi a UF_6 (prin intermediul F_2) în tehnologia nucleară, fabricarea compuşilor organici fluoruraţi (utilizaţi ca agenţi de răcire — freoni, polimeri şi plastice fluorurate) şi obţinerea fluorurilor anorganice. Acidul fluorhidric de înaltă puritate este indispensabil în industria electronică pentru trasarea circuitelor imprimate în fabricarea componentelor microelectronice pe bază de siliciu.

Volumul prezintă în detaliu toate datele cunoscute despre proprietăţile moleculei HF: configuraţie electronică, potenţial de ionizare, spectre fotoelectronice, spectre de vibraţie şi rotaţie, moment de dipol, distanţe interatomice, energie de disociere etc. Interesante sînt datele prezentate despre formele polimere $(HF)_n$ (dimer, hexamer ciclic, polimer liniar) realizate prin legături de hidrogen, şi cele despre proprietăţile HF lichid şi solid. Se prezintă proprietăţile mecanice şi termice (densitate, presiune de vapori, curbă de topire, punct de fierbere, căldură de vaporizare, funcţii termodinamice, viscozitate, conductibilitate termică, proprietăţi electrice) se descriu laserii cu HF şi reacţiile chimice care stau la baza acestora. Alte proprietăţi chimice ale HF sînt de asemenea tratate în detaliu: reacţiile cu elemente (metale şi nemetale), cu compuşi anorganici şi organici. De o atenţie deosebită se bucură solubilitatea compuşilor anorganici în HF lichid şi comportarea soluţiilor respective; se descriu procedee electrochimice în HF lichid (materiale de electrod folosibile, polarografice), reacţiile HF cu compuşi organici, apoi proprietăţile soluţiilor apoase de acid fluorhidric (tratate foarte amănunţit). Volumul se încheie cu descrierea ionilor citaţi mai sus, care reprezintă curiozităţi rareori întîlnite în practica chimică.

Volumul este redactat în întregime în limba engleză, iar autorii sînt un grup de şapte colaboratori ai Institutului Gmelin din Frankfurt. Pentru specialiştii care utilizează acidul fluorhidric într-o formă sau alta, volumul recenzat este o lucrare indispensabilă, dar orice chimist poate găsi în volum multe informaţii interesante pentru cultura sa generală de specialitate.

I. HAIDUC

ION BALASANIAN
CONSTANTIN CALISTRU
MIRCEA FATHI
RODICA BALACI
MARIANA PÎRVU

Influența temperaturii de calcinare asupra rezistenței la uzură și a proprietăților de textură ale catalizatorului pentru oxidarea SO_2*

C.Z. 66.097 3 : 661.25

Pentru catalizatorul romanesc utilizat la oxidarea SO_2 se studiază, dependența rezistenței mecanice la uzură și a proprietăților de textură de temperatura de calcinare. S-a folosit catalizator industrial după faza de uscare, calcinarea făcîndu-se la temperaturi de 400 pînă la 900°C. Din distribuția porilor cu raza s-a constatat că cel mai mare procent de pori cu raza între 1000 și 3000 Å îl prezintă proba calcinată la 700°C. De asemenea, această probă are o suprafață specifică și o rezistență la uzură peste limita minimă admisă.

The dependence of mechanic resistance to wearing and of the texture properties on the calcination temperature is studied on the Romanian catalyst used for SO_2 oxidation. An industrial catalyst was used after the drying stage, the calcination being performed at temperatures in the range 400—900°C. From the distribution of pores with the radius one could see that the sample calcinated at 700°C had the highest percent of pores with the radius between 1000 and 3000 Å. The sample has a specific surface and a wearing resistance above the minimum limit allowed.

Была изучена зависимость механической прочности на износ и текстурных свойств от температуры кальцинирования у катализатора собственного происхождения. Использовался промышленный катализатор после сушки. Кальцинирование велось в интервале температур 400—900°C. На основе изучения распределения пор по величине радиуса было установлено, что наибольшее содержание пор с радиусом 1000—3000 Å реализуется у образцов, кальцинированных при 700°C. Эти образцы имеют также удельную поверхность и сопротивление на износ выше минимального обязательного предела.

Natura și caracteristicile catalizatorilor de vanadiu joacă un rol determinant în alegerea condițiilor optime de desfășurare a procesului de oxidare catalitică a bioxidului de sulf. Dintre acestea, activitatea catalitică constituie caracteristica tehnologică de bază și este determinată de compoziția chimică și structura poroasă a catalizatorului [1—5].

Cercetările existente [6] arată că structura poroasă a catalizatorului se deosebește de cea a suportului, determinarea condițiilor de preparare ce duc la structura poroasă optimă necesitînd cercetări experimentale pentru fiecare sort de catalizator.

În cazul unei tehnici de preparare, se disting trei etape principale: prepararea chimică, fasonarea și tratamentele termice, fiecare dintre ele incluzînd mai multe procese fizice și chimice. În cadrul tratamentelor termice, procesul de calcinare este important, în special, pentru structura poroasă și rezistența mecanică a catalizatorului [5, 7—9]. În timpul procesului de calcinare au loc transformări de fază ale masei active și structurii suportului [8], transformări care condiționează modificarea geometriei suprafeței și, în consecință, structura poroasă, activitatea catalizatorului și rezistența mecanică.

În lucrare, pentru catalizatorul românesc folosit la oxidarea bioxidului de sulf, se studiază dependența rezistenței mecanice la uzură și a proprietăților de textură de temperatura de calcinare. În acest scop, s-a folosit catalizator industrial după faza de uscare, calcinarea făcîndu-se la temperaturi în intervalul 400—900°C.

1. Metodica cercetării experimentale

Pentru cercetarea influenței temperaturii de calcinare asupra proprietăților de textură și a rezistenței mecanice la uzură s-a folosit catalizator românesc

*Lucrare comunicată la „Al II-lea Congres național de chimie", București, 7—10 septembrie 1981.

Ing. ION BALASANIAN, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, Institutul politehnic-Iași. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. MIRCEA FATHI, Centrul de cercetări pentru îngrășăminte chimice-Craiova.
Ing. RODICA BALACI. Combinatul chimic-Craiova.
Ing. MARIANA PÎRVU, Întreprinderea chimică-Craiova.

P (at)	H_T (mm)	H_{Hg} (mm)	H_p (mm)	R_p (Å)	V_p (cm^3/g)	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \lg R_p}$ ($cm^3/g \cdot Å$)	$\bar{R}_p$ (Å)	ΔS (cm^2/g)
0	-	-	-	-	-	-	-	-
P_1	H_T^1	H_{Hg}^1	H_p^1	R_p^1	V_p^1	$\frac{\Delta V_p^1}{\Delta \lg R_p^1}$	$\bar{R}_p^1$	ΔS^1
P_2	H_T^2	H_{Hg}^2	H_p^2	R_p^2	V_p^2	$\frac{\Delta V_p^2}{\Delta \lg R_p^2}$	$\bar{R}_p^2$	ΔS^2
.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
P_i	H_T^i	H_{Hg}^i	$H_p^i = H_T^i - H_{Hg}^i$	$R_p^i = \frac{75000}{P_i + 1}$	$V_p^i = \frac{A_c H_p^i \cdot 10^{-1}}{mc}$	$\frac{\Delta V_p^i}{\Delta \lg R_p^i} = \frac{V_p^i - V_p^{i-1}}{\lg R_p^i - \lg R_p^{i-1}}$	$\bar{R}_p^i = \frac{1}{2}(R_p^i + R_p^{i-1})$	$\Delta S = \frac{V_p^i - V_p^{i-1}}{\bar{R}_p^i} \cdot 10^4$
.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
P_{n-1}	H_T^{n-1}	H_{Hg}^{n-1}	H_p^{n-1}	R_p^{n-1}	V_p^{n-1}	$\frac{\Delta V_p^{n-1}}{\Delta \lg R_p^{n-1}}$	$\bar{R}_p^{n-1}$	ΔS^{n-1}
P_n	H_T^n	H_{Hg}^n	H_p^n	R_p^n	V_p^n	$\frac{\Delta V_p^n}{\Delta \lg R_p^n}$	$\bar{R}_p^n$	ΔS^n

$V_p = V_p^n, (cm^3/g)$

$S_p = C_p \cdot 10^4 \Sigma (\Delta S^i), (m^2/g)$

Fig. 1. Metodica de interpretare a datelor experimentale obținute prin porozimetria cu mercur.

industrial după faza de uscare, la a cărui preparare s-a utilizat ca suport diatomită tip Celatom.

Probele de catalizator s-au calcinat la temperaturi diferite, între 400 și 900°C, folosindu-se un cuptor cu termoreglare. Gradientul de încălzire a fost de 100°C/h, iar timpul de calcinare la temperatura programată de 2 h.

La fiecare probă s-au determinat: compoziția chimică, pierderile la uzură, volumul porilor, suprafața specifică și distribuția porilor cu raza.

Pentru cercetarea proprietăților de textură, s-a folosit porozimetrul cu mercur tip 70H Carlo-Erba. Proba, în greutate de 0,3—0,4 g, s-a introdus în capilara dilatometrului. Prin introducerea dilatometrului în autoclava de presiune a porozimetrului și creșterea treptată a presiunii, ca urmare a pătrunderii mercurului în interiorul porilor, se obțin ca date primare presiunea (P) și nivelul mercurului în capilară (H_T). Întrucît mercurul este într-o oarecare măsură compresibil, s-a determinat separat corecția pentru compresibilitatea mercurului (H_{Hg}), diminuarea nivelului mercurului numai datorită penetrației în pori fiind dată de diferența $H_P = H_T - H_{Hg}$.

Metodica de interpretare a datelor experimentale prin porozimetria cu mercur [4, 10], pentru obținerea proprietăților de textură, este redată în figura 1.

Pentru porii cuprinși în domeniul de determinări, prin penetrația mercurului este posibil, așa cum reiese din figura 1, să se calculeze și suprafața specifică. Relația conține un factor de proporționalitate (Cp), care depinde de modelul structurii poroase a catalizatorului [4]. Pentru structură poroasă monodispersă cu pori cilindrici, factorul de proporționalitate are valoarea 2 [4, 10, 11]. Folosirea acestei valori pentru alte structuri poroase duce la valori aproximative pentru suprafața specifică, superioare celor reale, obținute prin metode de adsorbție. Cu toate acestea, valorile suprafețelor specifice care se obțin astfel pot furniza informații utile, atunci cînd se compară datele dintr-o serie de determinări similare.

Aprecierea rezistenței mecanice la uzură s-a făcut pe probe de 100 g, timp de 1 h, folosind aparatul tip Erweka GmbH.

2. Rezultate experimentale

Rezultatele determinărilor prin porozimetria cu mercur, prelucrate conform metodologiei descrise, sînt prezentate sub forma curbelor diferențiale de distribuție a porilor în figurile 2—7 și sub forma curbelor integrale de distribuție a porilor în figura 8.

Din analiza datelor experimentale prezentate în figurile 2—8, se constată că, din punctul de vedere al distribuției porilor cu raza, proba de catalizator calcinată la 700°C prezintă cel mai mare procent de pori cu raza cuprinsă între 1000 și 3000 Å, domeniu de porozitate considerat optim pentru catalizatorul pe bază de V_2O_5 folosit la oxidarea bioxidului de sulf [9].

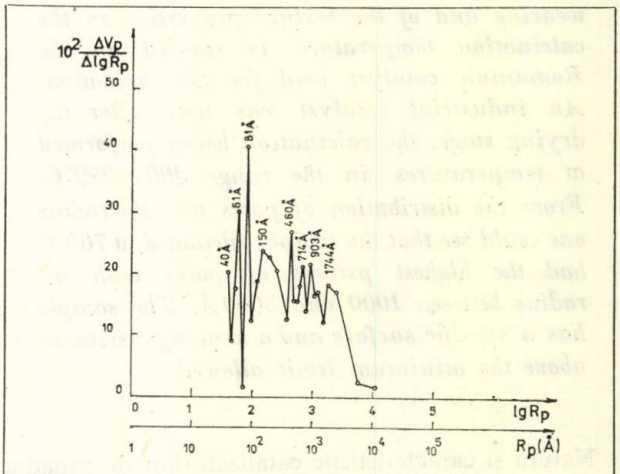


Fig. 2. Curba diferențială de distribuție a porilor pentru proba calcinată la 400°C.

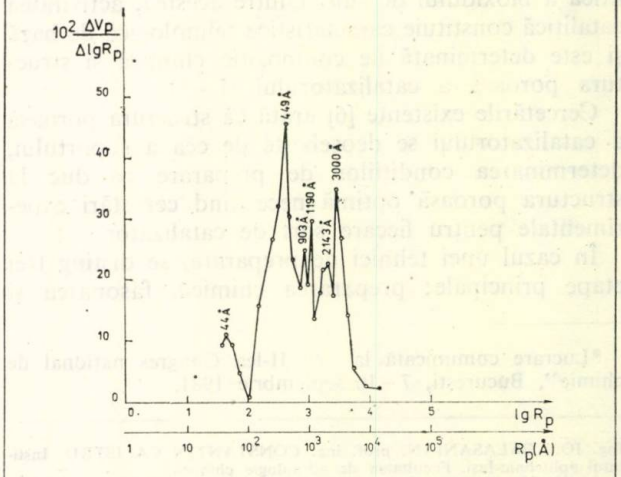


Fig. 3. Curba diferențială de distribuție a porilor pentru proba calcinată la 500°C.

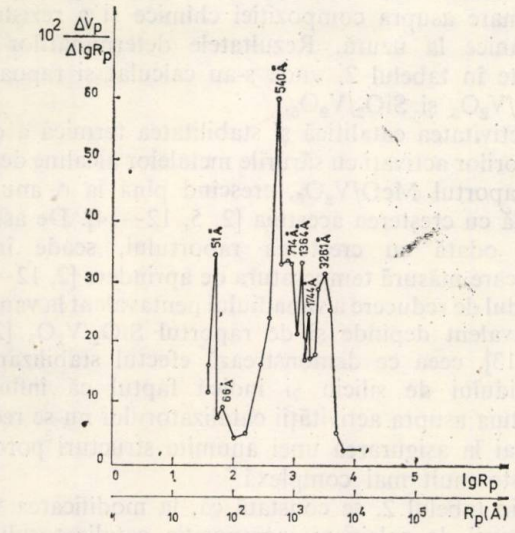


Fig. 4. Curba diferenţială de distribuţie a porilor pentru proba calcinată la 600°C.

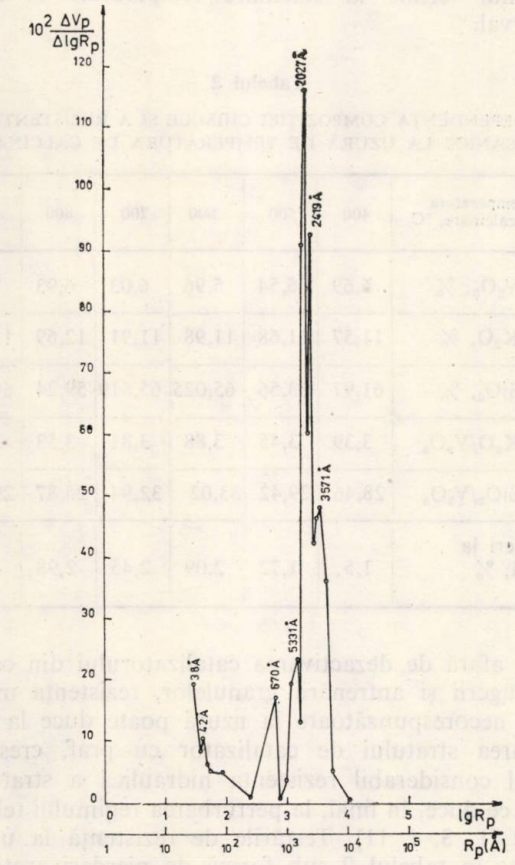


Fig. 5. Curba diferenţială de distribuţie a porilor pentru proba calcinată la 700°C.

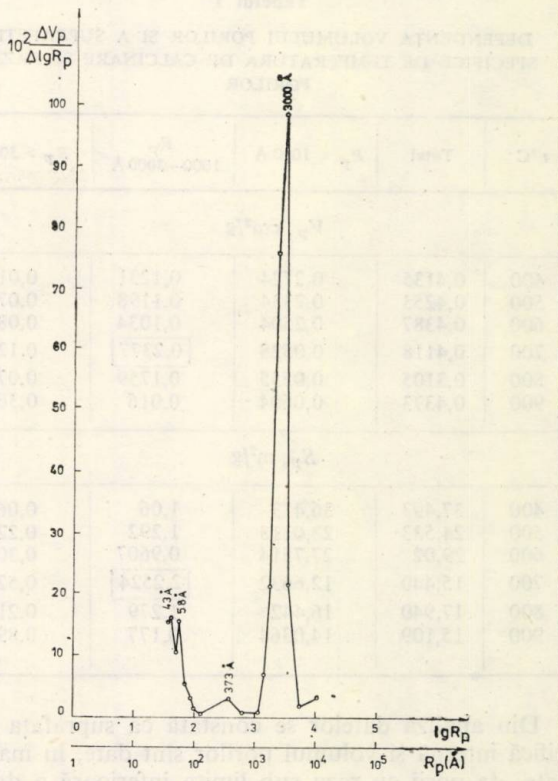


Fig. 6. Curba diferenţială de distribuţie a porilor pentru proba calcinată la 800°C.

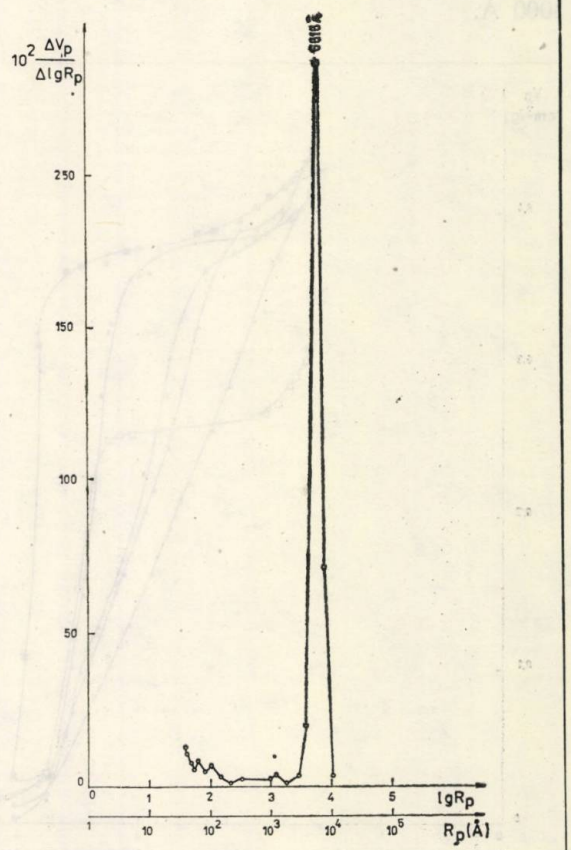


Fig. 7. Curba diferenţială de distribuţie a porilor pentru proba calcinată la 900°C.

Pentru o analiză mai amănunţită, s-au întocmit calculele redate în tabelul 1, unde, pentru fiecare temperatură, s-au ordonat volumul porilor şi suprafaţa specifică a acestora cu mărimea razei porilor: pori cu raza sub 1000 Å, pori cu raza între 1000 şi 3000 Å şi pori cu raza peste 3000 Å.

Tabelul 1

DEPENDENȚA VOLUMULUI PORILOR ȘI A SUPRAFEȚEI SPECIFICE DE TEMPERATURA DE CALCINARE ȘI RAZA PORILOR

t °C	Total	R_p < 1000 Å	R_p 1000—3000 Å	R_p > 3000 Å
		V_p, cm³/g		
400	0,4135	0,2724	0,1231	0,018
500	0,4253	0,2334	0,1198	0,0721
600	0,4387	0,2504	0,1034	0,0849
700	0,4118	0,0528	0,2377	0,1213
800	0,3105	0,0555	0,1759	0,0791
900	0,4373	0,0604	0,016	0,3609
		S_p, m²/g		
400	37,493	36,413	1,06	0,06
500	24,533	23,0113	1,292	0,2297
600	29,02	27,7514	0,9607	0,3079
700	15,440	12,6632	2,2524	0,5244
800	17,940	16,442	1,279	0,219
900	15,109	14,0364	0,177	0,8936

Din analiza datelor se constată că suprafața specifică internă și volumul porilor sînt date, în majoritate, de porii cu raza sub limita inferioară a domeniului amintit, proba calcinată la 700°C prezentînd volumul și suprafața specifică cele mai mari pentru domeniul porilor cu raza cuprinsă între 1000 și 3000 Å.

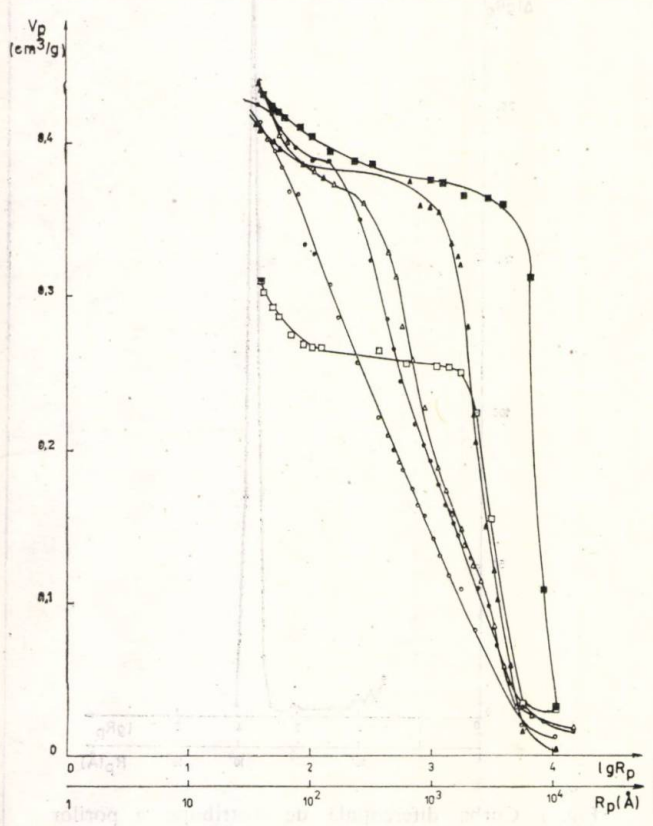


Fig. 8. Curbele integrale de distribuție a porilor.

De asemenea, s-a urmărit influența temperaturii de calcinare asupra compoziției chimice și a rezistenței mecanice la uzură. Rezultatele determinărilor sînt redate în tabelul 2, unde s-au calculat și rapoartele K_2O/V_2O_5 și SiO_2/V_2O_5.

Activitatea catalitică și stabilitatea termică a catalizatorilor activați cu sărurile metalelor alcaline depind de raportul MeO/V_2O_5, crescînd pînă la o anumită limită cu creșterea acestuia [2, 5, 12—14]. De asemenea, odată cu creșterea raportului, scade într-o oarecare măsură temperatura de aprindere [2, 12—14]. Gradul de reducere a vanadiului pentavalent la vanadiu tetravalent depinde și de raportul SiO_2/V_2O_5 [2, 5, 12, 13], ceea ce demonstrează efectul stabilizant al bioxidului de siliciu și indică faptul că influența acestuia asupra activității catalizatorului nu se reduce numai la asigurarea unei anumite structuri poroase, ci este mult mai complexă.

Din tabelul 2, se constată că, la modificarea temperaturii de calcinare, compoziția catalizatorului în componenții principali prezintă valorile cele mai ridicate pentru rapoartele K_2O/V_2O_5 și SiO_2/V_2O_5 în intervalul 600—700°C, ceea ce recomandă pentru regimul termic la calcinare temperaturi în acest interval.

Tabelul 2

DEPENDENȚA COMPOZIȚIEI CHIMICE ȘI A REZISTENȚEI MECANICE LA UZURĂ DE TEMPERATURA DE CALCINARE

Temperatura de calcinare, °C		400	500	600	700	800	900
Compoziția chimică	V_2O_5, %	6,69	6,54	5,96	6,03	6,93	7,20
	K_2O, %	11,57	11,68	11,98	11,91	12,69	13,01
	SiO_2, %	61,97	63,56	65,025	65,619	59,24	69,51
	K_2O/V_2O_5	3,39	3,45	3,88	3,81	3,53	3,49
	SiO_2/V_2O_5	28,46	29,42	33,02	32,94	25,87	29,22
Pierderi la uzură, %		1,5	1,72	2,09	2,45	2,98	3,42

În afară de dezactivarea catalizatorului din cauza distrugerii și antrenării granulelor, rezistența mecanică necorespunzătoare la uzură poate duce la colmatarea stratului de catalizator cu praf, crescînd astfel considerabil rezistența hidraulică a stratului, ceea ce duce, în final, la perturbarea regimului tehnologic [1, 3, 4, 11]. Testările de rezistență la uzură redate în tabelul 2 sub formă de pierderi arată că acestea cresc pe măsură ce crește temperatura de calcinare, la temperaturi de peste 800°C depășind valoarea maximă admisă de 3%.

3. Concluzii

Pentru catalizatorul românesc preparat folosind ca suport diatomită tip Celatom, s-a cercetat influența temperaturii de calcinare asupra proprietăților de textură și a rezistenței mecanice la uzură.

Din analiza datelor experimentale, rezultă că, din punctul de vedere al distribuţiei porilor cu raza, proba calcinată la 700°C prezintă cel mai mare procent de pori cu raza cuprinsă între 1000 şi 3000 Å, domeniu de porozitate considerat optim pentru catalizatorul pe bază de V_2O_5 folosit la oxidarea bioxidului de sulf.

La modificarea temperaturii de calcinare, compoziţia catalizatorului în componenţii principali prezintă valorile cele mai ridicate pentru rapoartele K_2O/V_2O_5 şi SIO_2/V_2O_5, în intervalul 600—700°C.

Testările de rezistenţă la uzură arată că pierderile la uzură cresc pe măsură ce creşte temperatura de calcinare, la temperaturi de peste 800°C depăşind valoarea maximă admisă de 3%.

Notaţii

P — presiunea, at
H_T — diminuarea nivelului mercurului în capilara porozimetrului în condiţiile probei, mm
$H_{II\,g}$ — diminuarea nivelului mercurului în capilara porozimetrului, ca urmare a compresibilităţii acestuia, mm
H_p — diminuarea nivelului mercurului în capilara porozimetrului datorită penetraţiei în pori, mm
Rp — raza porului, Å
ΔV_p^i — creşterea volumului porilor între două valori ale presiunii, respectiv două raze consecutive, cm^3/g
V_p^i — volumul porilor la presiunea Pi, cm^3/g
A_c — aria capilarei porozimetrului, cm^2
m_c — masa probei de catalizator, g
$\overline{Rp}$ — raza medie a porilor între două valori ale presiunii, Å
ΔS^i — creşterea suprafeţei specifice a porilor între două valori ale presiunii, cm^2/g
Sp — suprafaţa specifică a catalizatorului, m^2/g

Bibliografie

1. CALISTRU, C., LEONTE, C. Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
2. BORESKOV, G. K. Kataliz v proizvodstve sernoi kislotî, Goshimizdat, Moskva, 1954.
3. IOFFE, I. I., PISMEN, L. M. Cataliza eterogenă în ingineria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.
4. MUHLENOV, I. P., DOBKINA, E. I. Technologie der Katalysatoren, VEB Verlag Leipzig 1976.
5. MUHLENOV, I. P., DOBKINA, E. I. Him. Prom., nr. 8, 1971, p. 600
6. TARASOVA, D. V., BORESKOV, G. K. Kin Kataliz, IX, nr. 6, 1968, p. 1347.
7. DZISKO, V. A., TARASOVA, D. V. Kin Kataliz, VIII, nr. 1, 1967, p. 193.
8. SEMENOV, G. I., MUHLENOV, I. P. Him. Prom., nr. 12, 1973, p. 916.
9. DOBKINA, E. I., MUHLENOV, I. P. Kin. Kataliz, VI, nr. 2, 1965, p. 352.
10. SMITH, J. M. Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.
11. CÂRLOGANU, C. Introducere în ingineria reactoarelor chimice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1980.
12. PINCOVSCHI, E. Tehnologia acidului sulfuric şi a compuşilor intermediari, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.
13. *** Vanadievîe katalizatorî dlia kontaktnovo proizvodstva sernoi kislotî, Goshimizdat, Moskva, 1963.
14. MUHLENOV, I. P., IKRAMOV, S. A. J. Prikl. Himii, XLV, nr. 6, 1972, p. 1341.

Intrat în redacţie: 3.XI. 1981

recenzii

K. HEIDE: Dynamische thermische Analysenmethoden. 2. Durchgesehene Auflage. **Metode de analiză termică dinamică, ediţia a doua, revăzută.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982, 312 pag.

Prin metode de analiză termică dinamică, autorul cărţii înţelege toate metodele de măsurare utilizate pentru determinarea unei proprietăţi a unei substanţe ca funcţie a variaţiei continue a temperaturii. Din mulţimea mare de asemenea metode fizice de măsurare, autorul a cuprins în carte numai metodele utilizate pentru determinarea modificării, prin variaţia continuă a temperaturii, a următoarelor proprietăţi: capacitatea calorică, masa, structura, proprietăţile mecanice. Modificarea acestor proprietăţi decurge după anumite legităţi general valabile, fizice şi fizico-chimice, independente de sistemul material analizat de fiecare dată, iar rezultatele obţinute permit o evaluare calitativă şi cantitativă a reacţiilor termochimice desfăşurate în condiţii dinamice. Obiectul de studiu al analizei termice dinamice este o fază sau un amestec de faze. Variaţia continuă a temperaturii determină o schimbare de stare care poate fi urmărită prin măsurători ale modificărilor proprietăţilor fizice şi chimice. Prin asemenea măsurători se pot soluţiona următoarele probleme: analiza fazelor şi determinarea purităţii; determinarea diagramelor de stare; determinarea constantelor fizice ale substanţelor şi a dependenţei lor de temperatură. Dacă, în afară de dependenţa de temperatură, este determinată şi dependenţa de timp a fenomenelor, se pot obţine rezultate şi în ceea ce priveşte cinetica reacţiei (reacţiilor) şi condiţiile optimale de sinteză.

După un prim capitol introductiv, în al doilea capitol este fundamentată din punct de vedere fizico-chimic analiza termică, în subcapitolele „Bazele termodinamice" şi „Cinetica schimbării fazelor".

Al treilea capitol este consacrat metodelor de măsurare în analiza termică dinamică. Este, firesc, capitolul cel mai mare al cărţii (135 pag.). Sînt prezentate la început condiţiile ce trebuie îndeplinite în prealabil privind metodica măsurătorilor şi aparatura, apoi sînt expuse: analiza termică diferenţială, calorimetria prin explorare diferenţială, analiza termogravimetrică, analiza termică a gazelor, analiza termooptică, difracţia radiaţiilor Roentgen la temperaturi înalte, analiza termomecanică, tehnici speciale (analiza prin termoemanaţie, determinarea presiunii de vapori şi analiza prin emisie termomoleculară) şi analiza termoacustică.

În al patrulea capitol sînt expuse unele aplicaţii ale metodelor de analiză termică dinamică: analiza calitativă şi cantitativă a fazelor (cu exemplificări privind materialele argiloase brute şi finite, mineralele ce conţin săruri, lianţii, cristalizarea biogenică), analiza cineticii reacţiilor, analiza diagramelor de stare, calorimetrie dinamică, analiza termică dinamică a corpurilor solide cu structură sticloasă.

Cartea se încheie cu o bibliografie bogată (237 referinţe bibliografice) şi cu un amplu index de subiecte (10 pag.). În anexă sînt reproduse, în excelente condiţii grafice, 15 fotografii realizate la microscopul optic şi la microscopul electronic.

După apariţia analizei substanţelor prin difracţia radiaţiilor Roentgen, metodele de analiză termică au trecut pe plan secundar. Treptat, analiştii au revenit la analiza termică, au perfecţionat aparatura şi metodele şi le-au aplicat cu precădere în chimia anorganică, uneori ca singure metode cu rezultate concludente.

Pe baza unei bogate experienţe de laborator şi de predare la catedră, autorul a reuşit să îmbine cu succes teoria cu practica şi să ofere analiştilor un bogat material faptic, conţinînd numeroase indicaţii concrete pentru realizarea şi interpretarea analizelor termice dinamice. Cartea a fost executată în condiţii grafice deosebit de îngrijite.

M. GHERMAN

MARIUS PECULEA
SIMION SCHITEA

Instalație de distilare izotopică cu pompă de căldură

C.Z.: 66.048.37

Sînt descrise principalele tipuri de pompe de căldură cuplate la instalațiile de distilare, după care se prezintă instalația experimentală și rezultatele obținute la testarea ei. Testarea s-a efectuat pe un domeniu larg de funcționare a instalației, căutînd să se determine condiția de cuplare cea mai avantajoasă. În acest scop s-a definit noțiunea de eficiență utilă, ca raport între energia (utilă) necesară funcționării instalației de distilare și energia consumată. Valoarea maximă a eficienței utile obținute a fost de 5,44, cînd energia necesară procesului de distilare a fost egală cu energia furnizată de pompa de căldură. În afara acestui punct univoc de funcționare, pentru realizarea cuplării instalației de distilare izotopică cu instalația de pompă de căldură s-a utilizat fie un fierbător, fie un răcitor auxiliar, a căror participare în proces a fost mai mică de 10% din necesarul total de energie.

Some types of heat pumps connected to a distillation plant are described after which the experimental plant and the results obtained by its testing are presented. The testing has been performed on a large operating range, in order to find out the most advantageous coupling condition. The utile efficiency has been defined as a ratio between the (utile) energy necesary for operating the distillation plant and the consumed energy. The maximal value obtained for the utile efficiency was of 5.44, when the energy necessary to the distillation process was equal with the energy supplied by the heat pump. Except for this unique point of operation, in order to achieve the coupling of an isotopic distillation plant with a heat pump installation, either a boiler or an auxiliar cooler was used, which contributed to the process with less than 10% of the total energy supply.

Описываются главные типы тепловых насосов, применяемых в дистилляционных установках, а затем и опытная установка вместе с полученными на ней результатами. Испытание проводилось в широкой области работы установки, с целью определения наивыгоднейшего условия подключения. При этом было определено понятие полезной эффективности как соотношение между энергией (полезной), необходимой для работы дистилляционной установки и расходуемой энергией. Полученное максимальное значение полезной эффективности равнялось 5,44 когда энергия, необходимая процессу дистилляции была равна энергии, предоставляемой тепловым насосом. Вне этого однозначного условия работы, для подключения теплового насоса к установке изотопной дистилляции применялся либо вспомогательный кипятильник, либо холодильник, участие в процессе которых было менее 10% от общей энергии.

Instalațiile de distilare izotopică a apei se caracterizează, datorită valorii mici a factorului de separare, printr-un volum și un consum de energie mare, raportate la unitatea de produs.

Proprietățile fizice, aproape egale, ale celor două componente ale fluidului de lucru, apa și apa grea, caracterizează, din punct de vedere termodinamic, instalația de distilare izotopică printr-o diferență de temperatură ΔT_c mică între capetele instalației, definite de fierbător și condensator, capete la care căldura introdusă și căldura extrasă sînt practic egale. Diferența de temperatură ΔT_c, a cărei valoare crește odată cu sarcina coloanei de distilare, nu depășește 15°C, iar nivelul mediu de temperatură este de circa 60°C, ca urmare a menținerii constante a presiunii la o valoare de 0,14 bar la unul dintre capetele instalației.

Raportate la ciclul de funcționare al unei pompe de căldură, limitele de temperatură ale procesului de distilare izotopică a apei indică o eficiență Carnot

Dr. ing. MARIUS PECULEA și ing. SIMION SCHITEA. Uzina „G" — Rîmnicu-Vîlcea.

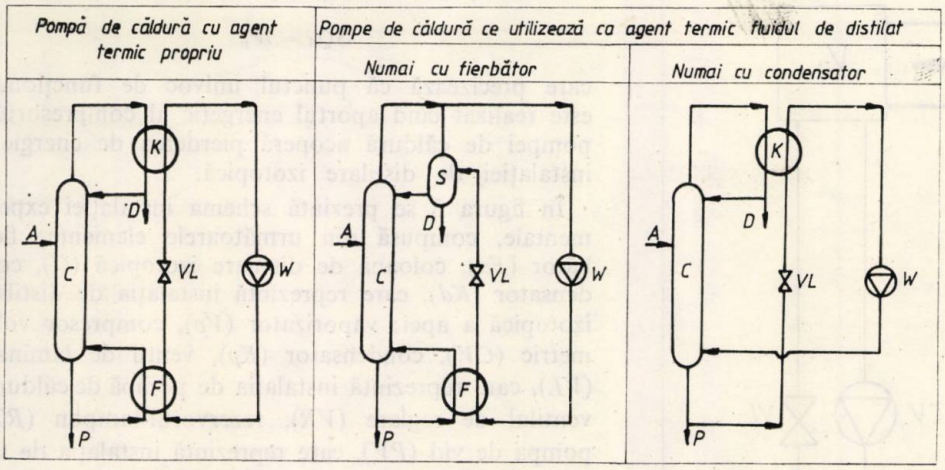


Fig. 1. Tipuri de pompe de căldură cuplate cu instalații de distilare izotopică: C — coloană de distilare izotopică; K — condensator-vaporizator; F — fierbător-condensator; A — alimentarea coloanei; P — produs de bază; D — distilat; S — separator; VL — ventil de laminare; W — compresor.

(ε_c) de peste 30, ceea ce recomandă cuplarea celor două procese în vederea utilizării raționale și economice a surselor de energie prin recuperarea căldurii de la extremitatea rece a instalației de distilare cu ajutorul pompelor de căldură.

În acest scop s-a construit și s-a experimentat o instalație de distilare izotopică a apei cuplată cu o pompă de căldură, la care s-au urmărit comportarea ansamblului și, în special, condiția de cuplaj.

1. Instalații de distilare cu pompe de căldură

Pompele de căldură cuplate la instalațiile de distilare [1] sînt de două tipuri, după natura agentului termic:

a) pompe de căldură cu agent termic propriu;

b) pompe de căldură ce utilizează ca agent termic fluidul de distilat.

Pompa de căldură cu agent termic propriu, în majoritatea cazurilor utilizînd agenți din familia freonilor, este o mașină frigorifică clasică, compusă din vaporizator, compresor, condensator, ventil de laminare. Cuplarea ei cu o instalație de distilare este reprezentată în figura 1 a.

Instalația de distilare izotopică, la rîndul ei, se compune din fierbător, coloană de distilare, condensator și se cuplează cu pompa de căldură la nivelul celor două schimbătoare de fază K și F, respectiv:

— fierbător (distilare) — condensator (pompă de căldură);

— condensator (distilare) — vaporizator (pompă de căldură).

Vaporizatorul pompei de căldură extrage din condensatorul instalației de distilare izotopică o cantitate de căldură, la temperatura rece T_K a procesului, pe care condensatorul pompei de căldură o introduce în fierbătorul instalației de distilare izotopică, la temperatura caldă a procesului T_F. Căldurii extrase din condensator i se adaugă energia de comprimare a vaporilor din sistemul pompei de căldură. Prin cuplarea pompei de căldură cu instalația de distilare se recuperează căldura vaporilor aflați în condensare în schimbătorul K, care se utilizează apoi, la un nivel mai ridicat de temperatură, în fierbătorul F al instalației. Prin aceasta se elimină consumul de abur și apă de răcire, ele fiind înlocuite, din punct de vedere energetic, doar de consumul motorului ce antrenează compresorul pompei de căldură.

Pompele de căldură care utilizează ca agent termic însuși fluidul de distilat pot fi realizate în două variante, prezentate în figurile 1 *b* și *c*.

În varianta din figura 1 *b*, vaporii din coloana de distilare sînt comprimați și apoi condensați în fierbătorul coloanei. Astfel, căldura pe care o conțin acești vapori este reintrodusă în proces, la un nivel mai ridicat de temperatură, cel cerut de fierbătorul instalației de distilare izotopică. În această variantă se elimină, ca utilaj, condensatorul instalației de distilare.

În varianta din figura 1 *c*, se elimină fierbătorul instalației de distilare, în condensator obținîndu-se răcirea dorită prin vaporizarea lichidului din baza coloanei, după ce în prealabil, prin laminare, a fost adus la parametrii ceruți de condițiile de condensare. După comprimarea vaporilor produși în condensatorul instalației, ei sînt introduși la baza coloanei de distilare, pentru realizarea contracurentului de fluide cerut de proces.

2. Instalația experimentală

Dintre sistemele de pompe de căldură cuplate cu instalațiile de distilare izotopică, pentru realizarea instalației experimentale s-a ales sistemul din figura 1 *a*, unde pompa de căldură este realizată cu agent termic propriu, independent de natura fluidului de distilat izotopic, pentru evitarea oricărei impurificări a distilatului și eliminarea în totalitate a pierderilor de fluid îmbogățit izotopic. Ca agent de lucru pentru pompa de căldură a fost ales monofluortriclormetan ($CFCl_3$), comercializat sub numele de freon 11, corespondentul lui R 11 în normele ASRE, ale cărui proprietăți termodinamice sînt adecvate condițiilor impuse de funcționarea instalației de distilare izotopică.

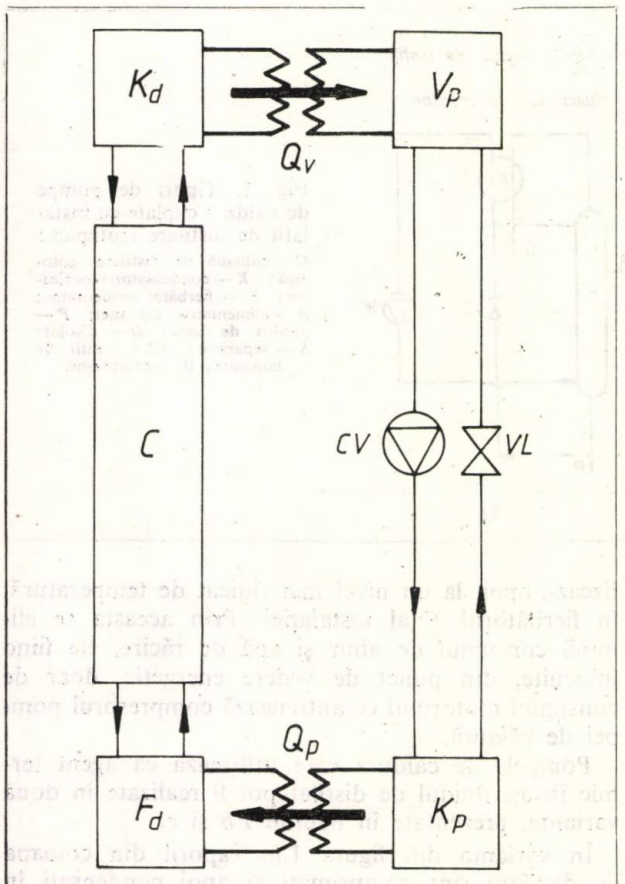


Fig. 2. Schema de principiu a instalației experimentale:
C — coloană de distilare izotopică; *Kd* — condensator distilare; *Fd* — fierbător distilare; *Vp* — vaporizator-pompă de căldură; *Kp* — condensator-pompă de căldură; *VL* — ventil de laminare; *CV* — compresor volumetric.

În figura 2 se prezintă schema de principiu a instalației experimentale, care scoate în evidență cele două puncte de cuplare dintre instalația de distilare izotopică și pompa de căldură.

Cuplarea instalației de distilare izotopică a apei cu o instalație de pompă de căldură are un punct univoc de funcționare cînd:

$$Q_{util} = Q_p \tag{1}$$

unde:

Q_{util} este necesarul de energie pentru funcționarea instalației de distilare izotopică;

Q_p — energia furnizată de pompa de căldură.

Q_{util} și Q_p, explicit pot fi exprimați prin:

$$Q_{util} = Q_V + \Delta Q_d \tag{2}$$

$$Q_p = Q_V + W_p \tag{3}$$

unde:

Q_V reprezintă căldura transmisă la nivelul vaporizatorului pompei de căldură de către instalația de distilare izotopică;

ΔQ_d — pierderea de căldură a instalației de distilare izotopică;

W_p — aportul energetic al compresorului *CV* al pompei de căldură.

Din relațiile (1), (2) și (3) se obține:

$$\Delta Q_d = W_p \tag{4}$$

care precizează că punctul univoc de funcționare este realizat cînd aportul energetic al compresorului pompei de căldură acoperă pierderea de energie a instalației de distilare izotopică.

În figura 3 se prezintă schema instalației experimentale, compusă din următoarele elemente: fierbător (*Fd*), coloană de distilare izotopică (*C*), condensator (*Kd*), care reprezintă instalația de distilare izotopică a apei; vaporizator (*Vp*), compresor volumetric (*CV*), condensator (*Kp*), ventil de laminare (*VL*), care reprezintă instalația de pompă de căldură; ventilul de reglare (*VR*), rezervorul-tampon (*RT*), pompa de vid (*PV*), care reprezintă instalația de vid și instalația de alimentare cu freon 11, *BA*. Pentru a permite experimentarea (funcționarea) în domenii largi de încărcare a instalației de distilare izotopică s-a prevăzut un fierbător auxiliar *Fa* și un răcitor *S* care este montat pe conducta de ocolire a compresorului pompei de căldură.

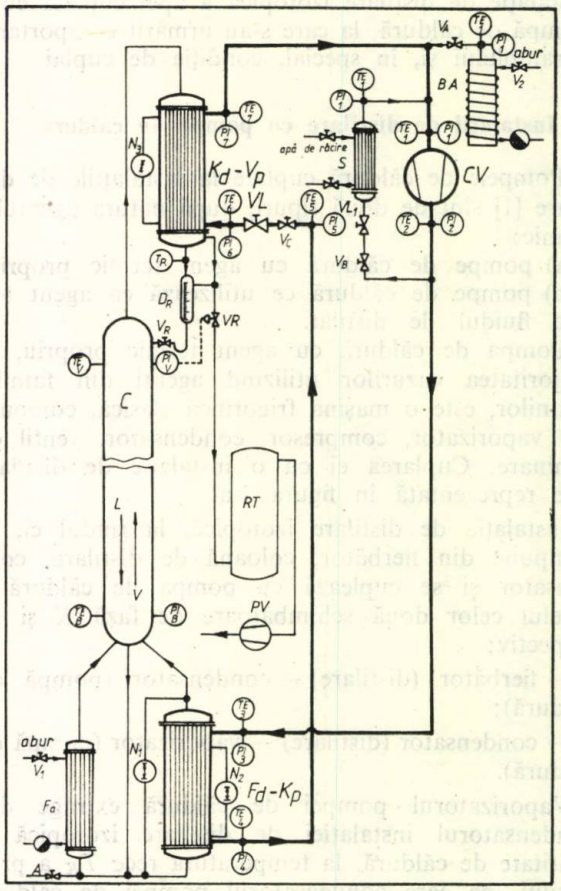


Fig. 3. Schema instalației experimentale:
C — coloană de distilare izotopică; *Kd* — *Vp* — condensator distilare — vaporizator pompă de căldură; *Fd* — *Kp* — fierbător distilare — condensator pompă de căldură; *Fa* — fierbător auxiliar; *A* — alimentare coloană; *S* — răcitor; *VL* — ventil de laminare; *CV* — compresor volumetric; *VR* — ventil de reglare; *RT* — rezervor-tampon; *PV* — pompă de vid; *BA* — butelie de alimentare; *TE* — termometru; *PI* — manometru; *DR* — debitmetru; *N* — indicator de nivel; *V* — ventil secționare.

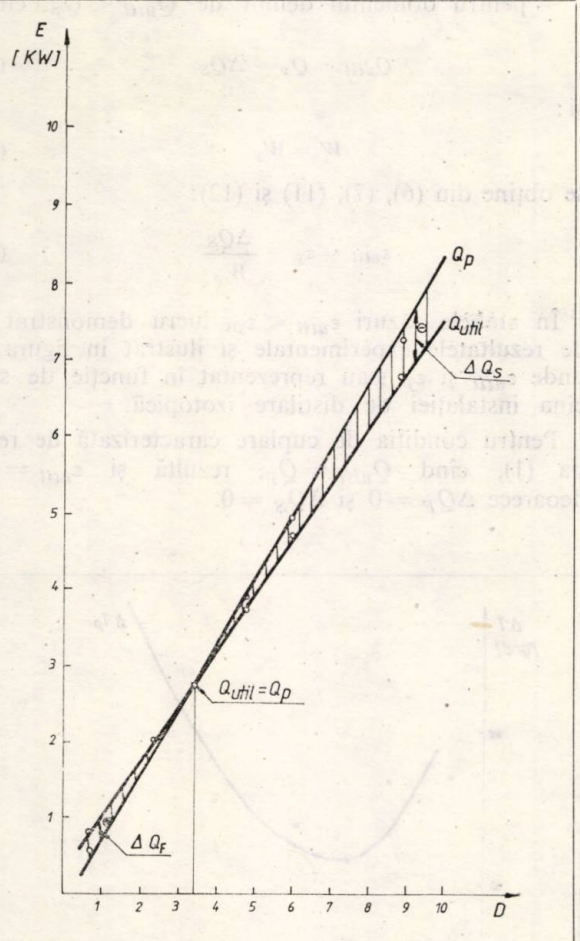


Fig. 4. Bilanțul energetic al instalației experimentale în funcție de încărcarea D a coloanei de distilare: Q_p — energia furnizată de pompa de căldură; Q_{util} — necesarul de energie pentru funcționarea instalației de distilare izotopică; ΔQ_S — energia extrasă prin răcitor; ΔQ_F — energia introdusă prin fierbătorul auxiliar.

Aparatura de măsură și control montată: termometre (TE), manometre (PI), indicatoare de nivel (N) și debitmetru (D_R), a permis urmărirea parametrilor ce caracterizează funcționarea instalației.

3. Rezultate experimentale

Pe toată durata experimentărilor, presiunea P_V în vîrful coloanei de distilare izotopică a fost menținută constantă la o valoare de 0,14 bar cu ajutorul instalației de vid, ceea ce corespunde unei temperaturi $T_V = 325$ K (52°C).

S-au experimentat șase regimuri diferite de funcționare a instalației de distilare izotopică cuplată cu instalația de pompă de căldură, cînd încărcarea D a coloanei de distilare s-a modificat în domeniul 0,7—9 unități de debit.

Modificarea sarcinii coloanei de distilare izotopică a determinat variația căderii de presiune ΔP_c în lungul coloanei de la 0,013 la 0,123 bar, respectiv a diferenței de temperatură ΔT_c între capetele coloanei de la 3 la 14°C.

Temperatura T_B în fierbătorul Fd al instalației de distilare, exprimată prin relația:

$$T_B = T_V + \Delta T_C \qquad (5)$$

a variat în domeniul 328 — 338 K odată cu modificarea sarcinii coloanei.

Pentru instalația de pompă de căldură, temperatura T_K în vaporizatorul Vp a variat de la 282 la 308 K, iar temperatura T_F în condensatorul Kp s-a modificat de la 337 la 375 K, determinînd diferențe de temperatură ΔT_p între punctul rece și cald al procesului în domeniul 52 — 67°.

Compresorul volumetric a lucrat pe aspirație în domeniul de presiuni 0,54—1,5 bar, respectiv de temperaturi 281—318 K, iar pe refulare în domeniul de presiune de 3,6—8,8 bar, respectiv 338—394 K.

Pe baza rezultatelor experimentale, în figura 4 s-a reprezentat bilanțul energetic al instalației. Punctul de funcționare descris de relația (1) este dat de intersecția celor două caracteristici. Se pot defini două domenii de funcționare, caracterizate unul cînd $Q_{util} > Q_p$, cînd este necesar să se introducă o cantitate de energie (căldură) auxiliară ΔQ_F prin fierbătorul auxiliar Fa și altul cînd $Q_{util} < Q_p$, cînd este necesar ca din căldura furnizată de pompa de căldură să se elimine din proces cantitatea de căldură ΔQ_S. Deoarece ΔQ_F, respectiv ΔQ_S comparativ cu Q_p sînt cu un ordin de mărime mai mici, cele două domenii de funcționare sînt mult mai bine puse în evidență în figura 5, unde ΔQ_F și ΔQ_S sînt raportate la W_p și ΔQ_d.

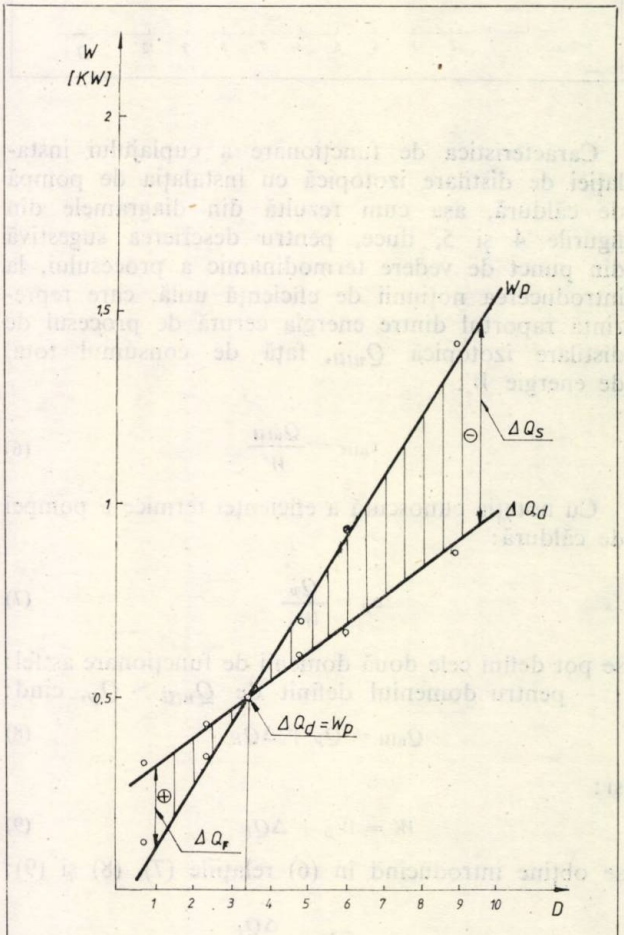


Fig. 5. Variația aportului energetic al compresorului pompei de căldură Wp și a pierderilor de căldură ale instalației de distilare ΔQd în funcție de încărcarea D a coloanei de distilare.

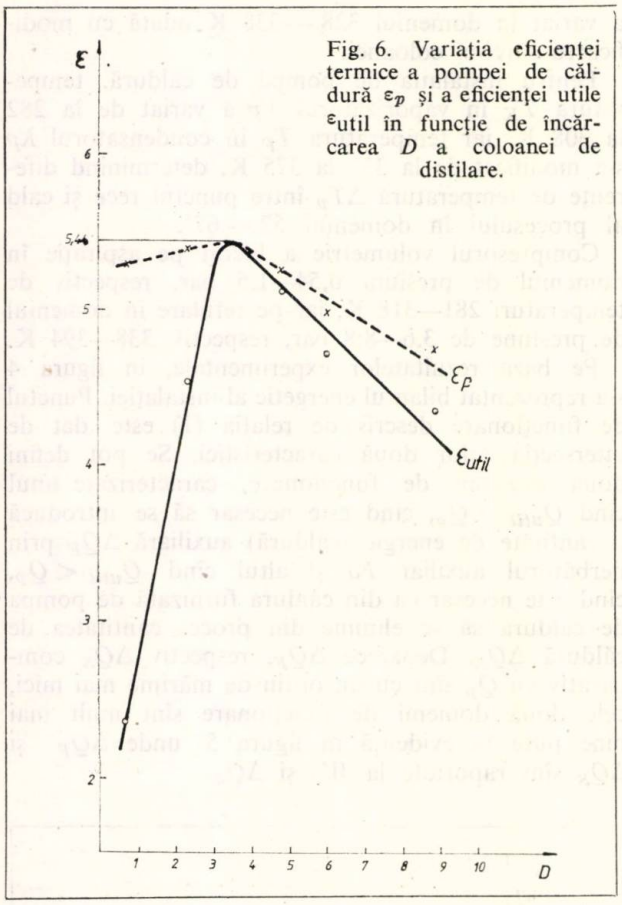


Fig. 6. Variația eficienței termice a pompei de căldură ε_p și a eficienței utile ε_{util} în funcție de încărcarea D a coloanei de distilare.

Caracteristica de funcționare a cuplajului instalației de distilare izotopică cu instalația de pompă de căldură, așa cum rezultă din diagramele din figurile 4 și 5, duce, pentru descrierea sugestivă din punct de vedere termodinamic a procesului, la introducerea noțiunii de eficiență utilă, care reprezintă raportul dintre energia cerută de procesul de distilare izotopică Q_{util}, față de consumul total de energie W:

$$\varepsilon_{util} = \frac{Q_{util}}{W} \tag{6}$$

Cu notația cunoscută a eficienței termice a pompei de căldură:

$$\varepsilon_p = \frac{Q_p}{W_p} \tag{7}$$

se pot defini cele două domenii de funcționare astfel:

— pentru domeniul definit de $Q_{util} > Q_p$, cînd:

$$Q_{util} = Q_p + \Delta Q_F \tag{8}$$

și:

$$W = W_p + \Delta Q_F \tag{9}$$

se obține introducînd în (6) relațiile (7), (8) și (9):

$$\varepsilon_{util} = \varepsilon_p \frac{1 + \dfrac{\Delta Q_F}{\varepsilon_p W_p}}{1 + \dfrac{\Delta Q_F}{W_p}} \tag{10}$$

— pentru domeniul definit de $Q_{util} < Q_p$, cînd:

$$Q_{util} = Q_p - \Delta Q_S \tag{11}$$

și:

$$W = W_p \tag{12}$$

se obține din (6), (7), (11) și (12):

$$\varepsilon_{util} = \varepsilon_p - \frac{\Delta Q_S}{W_p} \tag{13}$$

În ambele cazuri $\varepsilon_{util} < \varepsilon_p$, lucru demonstrat și de rezultatele experimentale și ilustrat în figura 6, unde ε_{util} și ε_p s-au reprezentat în funcție de sarcina instalației de distilare izotopică.

Pentru condiția de cuplare caracterizată de relația (1), cînd $Q_{util} = Q_p$, rezultă și $\varepsilon_{util} = \varepsilon_p$, deoarece $\Delta Q_F = 0$ și $\Delta Q_S = 0$.

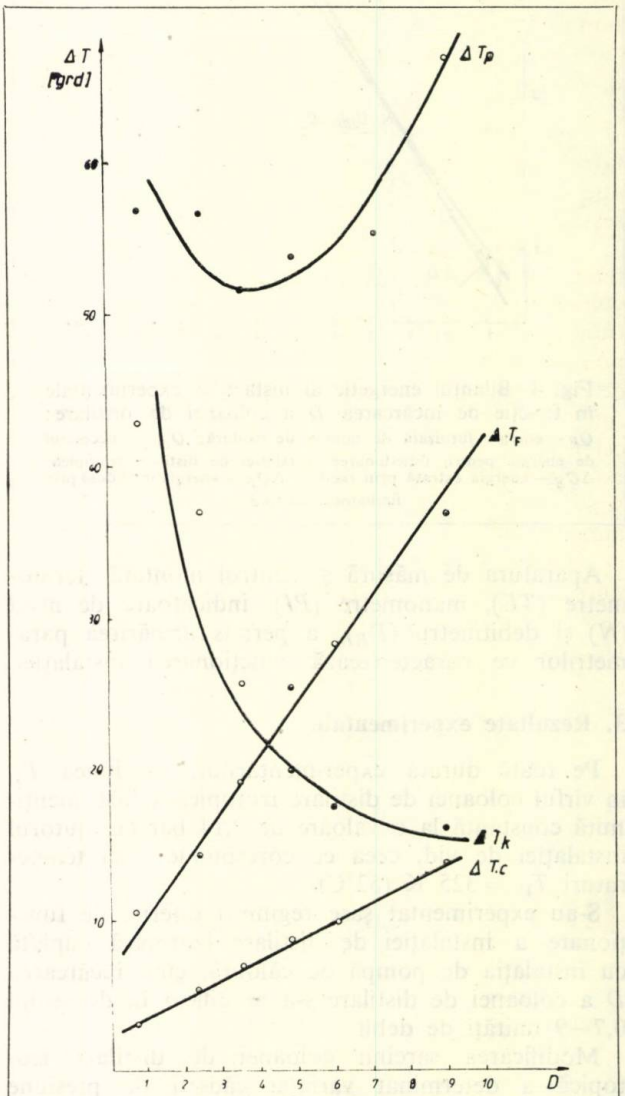


Fig. 7. Variația diferențelor de temperatură în funcție de încărcarea D a coloanei de distilare:

ΔTp — diferența de temperatură între punctul cald și rece al instalației de pompă de căldură; ΔTc — diferența de temperatură între capetele instalației de distilare; ΔT_F — diferența de temperatură pe schimbătorul de fază Fd — Kp; ΔT_K — diferența de temperatură pe schimbătorul de fază Kd — Vp.

Este interesant de urmărit variaţia temperaturilor din proces, unde: ΔT_c — diferenţa de temperatură dintre capetele coloanei de distilare; ΔT_F — căderea de temperatură pe schimbătorul de fază $Fd - Kp$ şi ΔT_K — căderea de temperatură pe schimbătorul de fază $Kd - V_p$ s-au reprezentat în figura 7 în funcţie de sarcina coloanei de distilare izotopică.

ΔT_c şi ΔT_F cresc proporţional cu sarcina coloanei de distilare, ca urmare a creşterii consumului de energie solicitat de distilarea izotopică, în timp ce ΔT_K scade, deoarece reglarea debitului de agent termic vehiculat de pompa de căldură se face modificînd secţiunea de trecere prin ventilul de laminare, ceea ce pentru sarcini mici determină o mare cădere de presiune, producînd o scădere considerabilă a temperaturii de vaporizare.

Diferenţa de temperatură între cele două puncte, cald şi rece ale instalaţiei, $\Delta T_p = \Delta T_c + \Delta T_F + \Delta T_K$, prezintă un minim, care din punct de vedere termodinamic indică poziţia eficienţei maxime a ciclului pompei de căldură.

4. Concluzii

1. Experimentările făcute au demonstrat posibilitatea cuplării unei instalaţii de distilare izotopică a apei cu o instalaţie de pompă de căldură ce foloseşte ca agent de lucru freonul 11.

2. În funcţionare există un singur regim caracterizat printr-o valoare bine determinată a sarcinii coloanei de distilare izotopică şi o valoare a debitului masic de freon 11 vehiculat de instalaţia de pompă de căldură, cînd energia furnizată de pompa de căldură acoperă necesarul de energie pentru funcţionarea instalaţiei de distilare izotopică. Pentru celelalte regimuri de funcţionare, cuplarea celor două instalaţii reclamă fie introducerea unei energii suplimentare ΔQ_F prin intermediul fierbătorului auxiliar *Fa*, fie scoaterea din proces a surplusului de energie ΔQ_S pe care îl furnizează pompa de căldură, utilizînd răcitorul *S*.

3. Eficienţa termică utilă maximă se obţine pentru $Q_{util} = Q_p$ şi a fost de 5,44 pentru instalaţia experimentală. Poziţia acestui maxim este reprezentată în figurile 4, 5 şi 6. Diagrama de temperaturi din figura 7 vine să completeze poziţia $\varepsilon_{util\ max}$ prin poziţia minimului diferenţei totale de temperatură ΔT_p a procesului. Punctul univoc de cuplare, rezultat în toate diagramele din figurile 4, 5, 6 şi 7, se situează pentru aceeaşi sarcină, care în cazul experimentărilor a fost de circa 3,5 unităţi de debit.

4. Utilizarea pompelor de căldură cu agent termic propriu în instalaţiile de distilare izotopică a apei permite realizarea unor însemnate economii de energie, ca urmare a recuperării căldurii vaporilor aflaţi în condensare în schimbătorul din vîrful coloanei şi utilizării ei apoi, la un nivel mai ridicat de temperatură, în fierbătorul coloanei de distilare. În cazul unei execuţii îngrijite a instalaţiei şi pentru o funcţionare a ansamblului la punctul de cuplare $Q_{util} = Q_p$, economia de energie ce poate fi realizată prin utilizarea pompelor de căldură în instalaţiile de distilare izotopică a apei poate ajunge pînă la 80% din valoarea consumului energetic al unei instalaţii clasice de distilare izotopică a apei.

5. Alimentarea cu energie a unei instalaţii de distilare izotopică a apei, prin pompa de căldură, pentru a obţine o eficienţă maximă, trebuie făcută cu respectarea condiţiei de cuplare (1), respectiv (4).

6. Pompa de căldură experimentată pe instalaţia de distilare izotopică are un caracter general de aplicabilitate, ea demonstrînd experimental realizarea unei eficienţe mai mari de 5 la o diferenţă de temperatură de circa 50°C şi pentru un nivel maxim de temperatură de 394 K (121°C). Utilizarea ei în domeniul industrial sau chiar edilitar poate aduce economii de energie de 50—80%.

Bibliografie

1. NULL, H. R. Chem. Eng. Progress, iul. 1976, p. 58.
2. BROUSSE, E. Rev. Gén. Therm., Fr. nr. 203, noiemb. 1978, p. 851.
3. NULL, H. R. Oil Gas J., 74, 9 febr. 1976, p. 96.

Intrat în redacţie: 1.IV.1982

brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA CRIOLITULUI DIN SOLUŢII—MUME DE LA FABRICAREA FLUORURII DE ALUMINIU

Brevet R. S. R. nr. 76034

Invenţia de faţă se referă la un procedeu pentru obţinerea criolitului din soluţii mume de la fabricarea fluorurii de aluminiu şi constituie o perfecţionare a invenţiei principale cu descrierea nr. 54322.

Conform invenţiei soluţia-mumă de la cristalizarea AlF_3 se încălzeşte la temperatura de 80°C, se neutralizează cu soluţie de Na_2CO_3 20% pînă la pH = 2, după care se adaugă soluţie de NaCl 20% pentru formarea criolitului, adăugîndu-se în continuare Na_2CO_3 pentru revenirea la pH = 2, după care urmează filtrarea suspensiei, spălarea precipitatului la un raport 5/1, apoi uscarea şi calcinarea criolitului la 600°C.

Invenţia prezintă avantajul obţinerii unui criolit de puritate ridicată, care se poate utiliza în industria de prelucrare a aluminiului şi în industria ceramică.

Dosar nr. 96179 Int. Cl³: ColF7/50
Data înregistrării: 05.01.1979 Titular: Combinatul de îngrăşăminte chimice — Năvodari.
Data publicării: 30.04.1981

VASILE SOMOGHI

Dimensionarea tehnologică optimă a răcitoarelor cu aer utilizate în industria petrochimică

C.Z. 66.045.5

Se prezintă o metodă pentru determinarea suprafeței optime a răcitoarelor cu aer. Optimizarea este efectuată luînd în considerare costul anual minim. Metoda utilizează ecuațiile de transfer de căldură specifice pentru țevile cu aripioare înalte.

The article presents a method to determine optimal air cooler surface. The optimization is made by taking into account the minimum annual cost. The method uses specific heat transfer equations for tubes with high fins.

Представлен метод для определения оптимальной поверхности воздушнооросительных холодильников. Оптимизациия проведена принимая во внимание минимальную годовую стоимость. Метод использует уравнения удельного теплоперехода, для проводов с высокими крылями.

Utilizarea răcirii cu aer a devenit o practică curentă în industria petrochimică, datorită avantajelor pe care le prezintă, în comparație cu răcirea cu apă [1—4].

În acest articol este prezentată o metodă de dimensionare optimă a răcitoarelor cu aer, criteriul de dimensionare fiind minimalizarea cheltuielilor totale anuale (lei/an). Metoda include o serie de relații de calcul din literatura de specialitate, stabilite pentru tuburi cu aripioare asemănătoare celor fabricate în R.S.R. Rezultatele obținute cu aceste relații sînt în bună concordanță cu cele obținute pe tuburile de tip GRIRO [17].

I. Stabilirea funcției de optimizare

Funcția de optimizare, respectiv cheltuielile totale, este suma a doi termeni: primul exprimă amortizarea anuală a investiției necesare pentru realizarea răcitorului cu aer, inclusiv cheltuielile de reparații și de întreținere, iar al doilea reprezintă cheltuielile de operare, ambii raportați la același interval de timp:

$$C_T = C_{Am} + C_{op}, \text{ lei/an} \quad (1)$$

în care primul termen este dat de relația:

$$C_{Am} = (1 + r) \cdot Am, \text{ lei/an} \quad (2)$$

Coeficientul r reprezintă fracția din amortizarea anuală *(Am)*, necesară realizării reparațiilor și întreținerii aparatului și are valori cuprinse în limitele 0,3—0,7 [6].

Amortizarea se calculează ca produs între valoarea instalată (V_{in}) și rata anuală de amortizare (R_{AN}). Pentru aparatele de schimb de căldură care lucrează în medii neutre, durata normată de serviciu *(DN)* este de 16 ani (în prezent utilizîndu-se pînă la 22 ani).

Amortizarea se calculează cu relația:

$$Am = V_{in} \cdot R_{AN} = V_{in}/DN, \text{ lei/an} \quad (3)$$

Valoarea instalată (V_{in}) reprezintă totalul cheltuielilor efectuate pînă la punerea în stare de funcționare a utilajului. Aceasta se compune, în principal, din costul utilajului la furnizor (inclusiv costul ventilatoarelor și al sistemului de transmisie), cheltuieli pentru construcții și montaj, instalații electrice și AMC, racorduri la utilajele vecine, izolare termică, probe tehnologice etc.

Valoarea instalată se calculează cu ecuația:

$$V_{in} = c_{Ain} \cdot A_e, \text{ lei} \quad (4)$$

în care c_{Ain} reprezintă costul unitar al ariei instalate.

Pe baza valorii instalate pentru 30 de răcitoare cu aer, autorul a stabilit următoarea relație pentru calculul costului unitar al ariei instalate (raportul între valoarea instalată și aria exterioară a tuburilor netede):

$$c_{Ain} = 52400/A_e^x; \quad x = 0{,}234, \text{ lei/m}^2 \quad (5)$$

Relația a fost obținută prin metoda celor mai mici pătrate pentru răcitoare cu aer a căror arie netedă este cuprinsă între 106 și 1440 m², avînd tuburi din oțel carbon cu lungimea de 9 m, diametrul exterior de 25 mm și aripioare înalte din aluminiu încastrate în tubul de bază. Relația dă erori de $\pm$ 19%. Pentru exponentul x, în literatură se indică valori cuprinse în limitele 0,2—0,3.

Pentru calculul cheltuielilor de amortizare și întreținere sînt indicate și alte metode, cum ar fi: metoda

Ing. VASILE SOMOGHI, Institutul de petrol și gaze — Ploiești. Facultatea de tehnologia petrolului.

exponențială [1, 7, 9], metoda costurilor adiționale [9] care pleacă de la costul răcitorului la furnizor și majorarea acestuia în funcție de numeroasele activități efectuate, pînă la punerea în funcțiune a aparatului.

Cheltuielile de operare includ costul energiei electrice consumate de ventilatoare și se obțin cu relația:

$$C_{op} = c_N \cdot \tau \cdot N, \text{ lei/an} \quad (6)$$

în care costul unitar al energiei electrice $c_N = 0{,}5$ lei/kWh, iar timpul de operare este $\tau = 8\,000$ h/an.

Puterea necesară pentru antrenarea ventilatoarelor, luînd în considerare randamentul ventilatoarelor, și a transmisiei se obține cu relația:

$$N = \Delta p_e \cdot m_r / \rho_r \cdot \eta_{tr} \cdot \eta_v, \text{ W} \quad (7)$$

în care m_r/ρ_r reprezintă debitul volumetric de aer în condițiile de intrare, pentru ventilatoare montate sub fasciculul de tuburi care refulează aerul prin acestea.

În continuare sînt prezentate principalele relații pentru calculul termic al aparatelor de schimb de căldură.

Fluxul termic (Q) se poate calcula cu ecuațiile de bilanț termic:

$$Q = m_c \cdot c_{pc}(t_{c1} - t_{c2}) = m_r \cdot c_{pr}(t_{r2} - t_{r1}), \text{ J/s}, \quad (8)$$

sau cu ecuația lui Newton:

$$Q = k_d \cdot A_e \cdot \Delta t_m, \text{ J/s} \quad (9)$$

Coeficientul global de transfer de căldură (k_d) se calculează funcție de coeficienții de convecție din țevi și din afara acestora și de rezistențele termice care se intercalează între fluide, cu relația:

$$\frac{1}{k_d} = \left(\frac{1}{\alpha_i} + R_{di}\right)\frac{d_e}{d_i} + \frac{d_e}{2 \cdot \lambda_t} \ln \frac{d_e}{d_i} + R_{de} + \frac{1}{\alpha_e}, \text{ J/s} \quad (10)$$

Termenul $(R_{di} + 1/\alpha_i)$ reprezintă rezistența termică interioară și include rezistența termică a depunerilor din țevi, precum și a filmului de fluid din interior. Valori experimentale pentru acest termen, utile în calculele preliminare, sînt prezentate în tabelul 1. Rezistența termică a depunerilor exterioare (R_{de}) se datorește depunerilor de praf, funingine etc., din aer și are valori în domeniul $(1{,}7-3{,}5) \cdot 10^{-4}$ m² °C/W.

Coeficientul exterior, raportat la suprafața tuburilor netede, se calculează cu ecuația:

$$\alpha_e = \alpha_a \cdot \left(\varepsilon_a \cdot A_a' + A_o'\right)/A_e', \text{ W/m}^2\,^\circ\text{C} \quad (11)$$

în care ariile corespunzătoare unui tub cu lungimea de un metru (') se obțin cu ecuațiile:

$$A_a' = 2 \cdot n_a \cdot \pi \cdot \left(d_a^2 - d_e^2\right)/4; \quad A_o' = \pi \cdot d_e \cdot (1 - n_a \cdot \delta_a);$$

$$A'_e = \pi \cdot d_e \, 1, \text{ m}^2/\text{m}$$

Tabelul 1

REZISTENȚE TERMICE $(R_{di} + 1/\alpha_i)$; m² °C/W

Fluidul din țevi	Răcire	Condensare
Hidrocarburi ușoare necondensabile	0,00620	—
Hidrocarburi ușoare C_3, C_4, C_5	0,00071	0,00071
Benzină primară ușoară	0,00125	0,00125
Benzină catalitică ușoară	0,00106	0,00106
Benzină medie (final 205°C)	0,00142	0,00142
Benzină de absorbție	0,00142	0,00106
Benzină grea	0,00142	0,00150
Benzină polimeră C_8	0,00142	0,00142
Petrol	0,00160	0,00232
Motorină ușoară	0,00224	0,00266
Motorină grea	0,00250	0,00320
Ulei	0,0032	—
Țiței	0,00288	—
Păcură primară și de ars	0,00320	—
Benzen, toluen, xileni, etilbenzen	0,00124	0,00124
Dowterm	0,00124	—
Abur	—	0,000172
Apă de turn netratată	0,00124	—
Apă de rîu și de puț	0,00124	—
Apă de mare curată sub 50°C	0,0007	—
Condens	0,00035	—
Aer, CO_2, CO, N_2 în curgere turbulentă	0,0079	—

iar eficacitatea termică a aripioarelor (ε_a) cu relațiile:

$$\varepsilon_a = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \cdot Y^2 \cdot \sqrt{\frac{d_a}{d_e}}}; \quad Y = \frac{h_a}{\delta_a} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha_a \cdot \delta_a}{\lambda_{A1}}}; \quad (12)$$

Diferența medie de temperatură, pentru curgerea încrucișată în contracurent, un fluid amestecat, celălalt neamestecat, pentru două sau mai multe încrucișări, se calculează cu ecuația:

$$\Delta t_m = \frac{\pm \Delta t_c}{n_p \cdot \ln\left[1 + \frac{\Delta t_c}{\Delta t_r} \ln \frac{\Delta t_c - \Delta t_r}{\Delta t_c - \Delta t_r (\Delta t_{cr}/\Delta t_{cc})^{1/n_p}}\right]} \quad (13)$$

în care diferențele de temperatură sînt definite astfel:

t_{c1} ——→ t_{c2} $\quad \Delta t_c = t_{c1} - t_{c2}$

t_{r2} ←—— t_{r1} $\quad \Delta t_r = t_{r2} - t_{r1}$

$\Delta t_{cc} = t_{c1} - t_{r2}$ $\qquad$ $\Delta t_{cr} = t_{c2} - t_{r1}$

Influența numărului de pasuri asupra diferenței medii de temperatură calculată cu ecuația (13) este nesemnificativă pentru $n_p > 2$.

II. Relații pentru calculul coeficienților de convecție

1. *Coeficientul de convecție din țevi*

În aplicația numerică finală, coeficientul de convecție din țevi a fost calculat cu ecuația stabilită de Petuhov și colab. [13], care dă erori de ±5% și este valabilă în domeniul curgerii turbulente prin țevi netede hidraulic. În relație intervine și coeficientul de pierdere de presiune prin frecare (f —

coeficientul Darcy pentru curgerea izotermă), ca parametru care influenţează transferul de căldură:

$$Nu = \frac{\frac{f_{izt}}{8} \cdot Re \cdot Pr \cdot B}{C + 12{,}7\sqrt{\frac{f_{izt}}{8}} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \quad (14)$$

constanta C se calculează cu relaţia:

$$C = 1{,}07 + (900/Re) - 0{,}63/(1 + 10 \cdot Pr)$$

iar coeficientul f se calculează cu una din relaţiile din literatură adecvată situaţiei. Petuhov a utilizat formula lui Filonenko:

$$f_{izt} = 1/(1{,}82 \log Re - 1{,}64)^2 \quad (15)$$

Factorul B ţine seama de variaţia viscozităţii fluidului cu temperatura şi se determină cu relaţia:

$$B = (\mu/\mu_p)^n \quad (16)$$

$n = 0{,}11$ pentru încălzirea lichidelor, iar $n = 0{,}25$ pentru răcire.

Ecuaţiile date sînt valabile în domeniul $Re = 10^4 - 1{,}25 \cdot 10^6$, $Pr = 2 - 140$ şi $\mu/\mu_p = 0{,}08 - 40$. Pentru valori în afara acestor limite, se vor utiliza ecuaţii din literatură corespunzătoare cazului concret.

Proprietăţile fizice care intervin (inclusiv f) se determină la temperatura calorică a fluidului cald sau la temperatura medie $t_c = 0{,}5(t_{c1} + t_{c2})$, iar viscozitatea μ_p, la temperatura peretelui ţevii. Lungimea caracteristică din criterii este diametrul interior.

2. *Coeficientul de convecţie din afara ţevilor cu aripioare*

Literatura prezintă un număr foarte mare de relaţii de calcul atît pentru coeficientul de convecţie, cît şi pentru căderea de presiune statică, datorită marii diversităţi de tuburi cu aripioare.

Din relaţiile analizate [14 — 16] stabilite pentru ţevi cu aripioare asemănătoare celor fabricate în ţară [17, 18] se recomandă relaţiile lui Cook. Astfel, pentru calculul coeficientului de convecţie se utilizează relaţia:

$$Nu = 0{,}1378 \cdot (Re)^{0{,}718} \cdot (Pr)^{1/3} \cdot \left(\frac{b - \delta_a}{h_a}\right)^{0{,}296} \cdot F_R \quad (17)$$

Pentru răcitoarele cu aer pentru care ventilatoarele refulează aerul prin fascicul $F_R = 1$, iar pentru cele la care aerul este aspirat de ventilator prin fascicul, factorul de corecţie este subunitar [14].

Proprietăţile fizice ale aerului se determină la temperatura calorică a acestuia sau la temperatura medie: $t_r = 0{,}5\ (t_{r1} + t_{r2})$, iar densitatea se corectează la presiunea barometrică corespunzătoare altitudinii (H) de amplasare a aparatului, dată de relaţia:

$$P_b = 760\,(1 - 2{,}257 \cdot 10^{-5} \cdot H)^{5{,}256},\ \text{mm Hg} \quad (18)$$

Lungimea caracteristică din relaţia de definiţie a criteriilor este diametrul exterior al tuburilor, iar viteza aerului (w_m) din criteriul Re se determină pentru aria liberă minimă de curgere (A_{min}).

3. *Relaţii pentru calculul căderilor de presiune*

Căderea de presiune exterioară (Δp_e) pe circuitul de aer se compune din mai mulţi termeni:

$$\Delta p_e = \Delta p_s + \Delta p_d + \Delta p_{cv} + \Delta p_j,\ \text{N/m}^2 \quad (19)$$

Pentru căderea de presiune statică la curgerea aerului perpendicular printr-un fascicul de tuburi cu aripioare aşezate în formă de triunghi echilateral sau isoscel, Cook [14] dă următoarea relaţie:

$$\Delta p_s = 1{,}172 \cdot F_s \cdot n_r \cdot w_m^{1{,}725}/r\ \text{N/m}^2 \quad (20)$$

în care factorul de siguranţă $F_s = 1{,}1 - 1{,}3$.

Căderea de presiune dinamică se calculează pentru condiţiile de ieşire (2) a aerului din răcitor:

$$\Delta p_d = \rho_{r,2} \cdot w_{m,2}^2/2,\ \text{N/m}^2 \quad (21)$$

iar căderea de presiune prin coşul ventilatoarelor se poate lua de 20 — 25 N/m². Pentru jaluzelele complet deschise $\Delta p_j = 15 - 20$ N/m².

Căderea de presiune interioară care include căderea de presiune prin frecare pe porţiunea dreaptă de conductă, precum şi căderile locale de presiune se obţine cu relaţia:

$$\Delta p_i = n_p \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2} \cdot \left(4 + f \cdot \frac{L}{d_i}\right),\ \text{N/m}^2 \quad (22)$$

Coeficientul de frecare f_{izt} se calculează cu ecuaţia (15) la temperatura calorică sau medie şi se corectează, dacă viscozitatea fluidului variază considerabil cu temperatura, cu relaţia:

$$f/f_{izt} = (\mu/\mu_p)^m \quad (23)$$

$m = 0{,}24$ pentru răcire şi $m = 0{,}14$ pentru încălzirea fluidului din ţevi.

III. Metoda de stabilire a geometriei răcitorului

Se aleg tuburile cu aripioare şi se fixează numărul de rînduri de tuburi. Cu ecuaţia (10) se estimează coeficientul global de transfer de căldură (k_d^+) astfel:

— din tabelul 1 se citeşte rezistenţa termică interioară ($R_{di} + 1/\alpha_i$);

— se calculează rezistenţa termică a peretelui tubului;

— rezistenţa termică a depunerilor exterioare se ia în domeniul recomandat;

— se fixează căderea de presiune statică pe circuitul de aer în funcţie de posibilităţile ventilatoarelor disponibile (circa 150—200 N/m²);

— se calculează viteza aerului prin aria liberă minimă utilizînd relaţia (20) modificată astfel:

$$w_m = (\Delta p_s \cdot z/n_r)^{0{,}579},\ \text{m/s} \quad (24)$$

în care: $z = P_b \cdot T_0/P_0 \cdot T_r$, $P_0 = 760$ mm Hg şi $T_0 = 273$K (25)

— prin înlocuirea proprietăţilor fizice ale aerului la 45°C, relaţia (17), capătă următoarea formă:

$$\alpha_a = 25 \cdot w_m^{0{,}718}[(b - \delta_a)/h_a]^{0{,}296},\ \text{W/m}^2\,^\circ\text{C} \quad (26)$$

iar cu relațiile (11) și (12), se calculează coeficientul de convecție α_e.

Coeficientul global de transfer de căldură (k_d^+) poate fi estimat, de asemenea, pe bază de recomandări din literatură pentru fluidul răcit.

În ecuația (25) trebuie presupusă temperatura medie a aerului ($T_r = t_r + 273$), deoarece nu se cunoaște temperatura de ieșire a acestuia din răcitor.

Temperatura de ieșire a aerului este în funcție de debitul de aer și o serie de parametri constructivi-funcționali ai răcitorului. În continuare se prezintă modul de stabilire a ecuației pentru calculul temperaturii (t_{r2}).

Prin raportarea ecuației (8) la ecuația (9) și rearanjarea termenilor se obține:

$$\frac{\Delta t_m}{\Delta t_r} = \frac{m_r \cdot c_{pr}}{k_d^+ \cdot A_e} \tag{27}$$

Debitul de aer poate fi calculat și în funcție de viteza aerului:

$$m_r = \rho_r \cdot w_m \cdot A_{min}, \text{ kg/s} \tag{28}$$

Aria liberă minimă, pentru șirul cu numărul de tuburi mai mare (numărul de tuburi pe rînd diferă cu unu), se calculează cu ecuația:

$$A_{min} = n_{tr} \cdot L\,[(s_1 - d_e) - 2 \cdot h_a \cdot n_a \cdot \delta_a], \text{ m}^2 \tag{29}$$

iar suprafața de transfer de căldură a tuburilor netede este:

$$A_e = n_{tr} \cdot n_r \cdot \pi \cdot d_e \cdot L, \text{ m}^2 \tag{30}$$

Înlocuind raportul ecuațiilor (30) la (29) în ecuația (27), considerînd căldura specifică a aerului j' constantă (1005 J/kg°C) și înglobînd caracteristicile geometrice ale tuburilor în constanta „c" rezultă:

$$X = \frac{\Delta t_m}{\Delta t_r} = 415 \cdot c \cdot z \cdot \frac{w_m}{k_d^+ \cdot n_r} \tag{31}$$

Pentru tuburile cu aripioare: $d_e = 25$ mm, $h_a = 17$ mm, $\delta_a = 0{,}35$ mm dispuse în triunghi echilateral cu pasul longitudinal $s_1 = 64$ mm, constanta „c" are următoarele valori: pentru $n_a = 400$ aripioare / m $c = 1{,}37$, iar pentru $n_a = 333$, $c = 1{,}4$.

Raportînd diferența de temperatură dată de ecuația (13) la diferența de temperatură a aerului ($\Delta t_r = t_{r2} - t_{r1}$), rezultă:

$$X_2 = \frac{\Delta t_m}{\Delta t_r} = \frac{\pm R}{2 \cdot \ln \left| 1 + R \cdot \ln \dfrac{R-1}{R - R \cdot \left(\dfrac{1-S}{R-S} \right)^{0,5}} \right|} \tag{32}$$

în care: $R = (t_{c1} - t_{c2})/(t_{r2} - t_{r1})$ și $S = (t_{c1} - t_{c2})/(t_{c1} - t_{r1})$.

Pentru rezolvare se procedează în felul următor: Pornind de la o valoare inițial estimată pentru temperatura medie a aerului (T_r), cu relațiile (25), (31) și (32) se calculează R printr-un procedeu iterativ (metoda Newton-Raphson) astfel ca $X \cong X_2$ (fig. 1).

Din valoarea R obținută se determină:

— temperatura de ieșire a aerului (t_{r2});

— temperatura medie a aerului (t_r), cu relațiile:

$$t_{r2} = t_{r1} + (t_{c1} - t_{c2})/R, \text{ °C} \tag{33}$$

$$t_{r,\,calc.} = 0{,}5\,(t_{r1} + t_{r2}), \text{ °C} \tag{34}$$

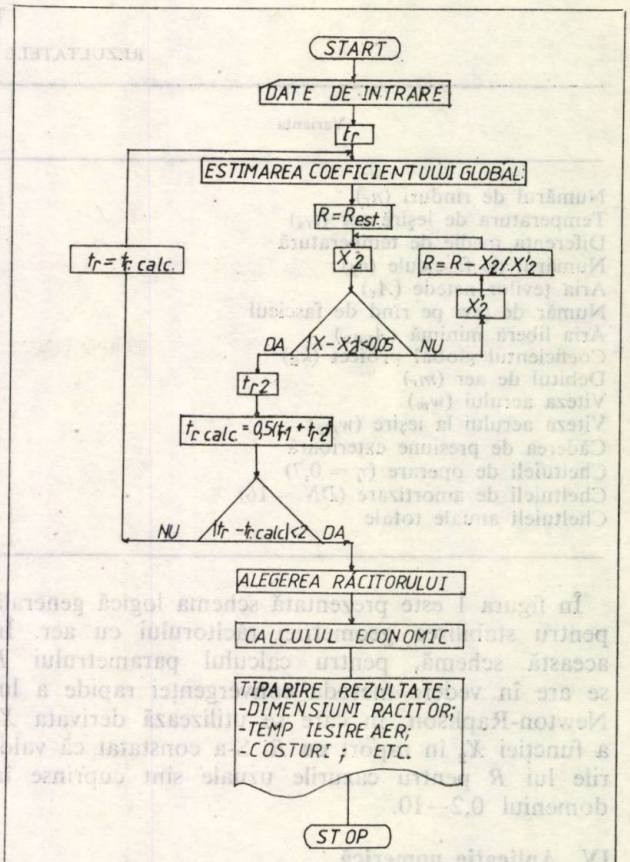


Fig. 1. Schema logică generală pentru stabilirea geometriei răcitoarelor cu aer.

Calculele se consideră încheiate dacă temperatura medie a aerului rezultată din ecuația (34) diferă de valoarea estimată inițial (T_r) în limita unei erori de circa 2°C. Dacă diferența depășește eroarea impusă, calculele se refac, începînd cu estimarea coeficientului global (k_d^+), utilizînd pentru temperatura medie a aerului valoarea calculată cu relația (34). Semnul (+) indică o valoare preliminară, nerotunjită.

În final, din ecuația lui Newton (9) se calculează suprafața de transfer de căldură necesară și se determină geometria răcitorului cu aer: numărul total de tuburi (n_t), numărul de tuburi pe rînd (n_{tr}), numărul de fascicule (n_f) etc. Pentru stabilirea numărului de fascicule se are în vedere recomandarea ca lățimea unui fascicul să fie cuprinsă între 0,75 și 2,5 m (sau 8—38 de tuburi pe rînd de fascicul) și ca fasciculele să fie egale ca dimensiuni.

Numărul de treceri în tuburi (numărul de încrucișări) se determină fie în funcție de viteza admisă a fluidului prin țevi, fie în funcție de căderea de presiune admisibilă.

Aplicînd metodologia prezentată pentru mai multe variante, diferite prin numărul de rînduri de tuburi (4, 6, 8, 10 etc.), se poate stabili care din aceste variante este optimă economic.

Tabelul 2

REZULTATELE PRINCIPALELOR ETAPE

Varianta	I	II	III	UM
Numărul de rînduri (n_r)	6	8	10	
Temperatura de ieşire aer (t_{r_2})	54	63,7	72,1	°C
Diferenţa medie de temperatură	44,37	39,36	35,65	°C
Numărul de fascicule (n_f)	2	2	2	
Aria ţevilor netede (A_e)	281	318,74	370,47	m²
Număr de ţevi pe rînd de fascicul	33/34	28/29	26/27	
Aria liberă minimă (A_{min})	21,2	18,086	16,84	m²
Coeficientul global proiect (k_d)	272	266	256,6	W/m² °C
Debitul de aer (m_r)	139,82	99,6	79,72	kg/s
Viteza aerului (w_m)	6,24	5,26	4,6	m/s
Viteza aerului la ieşire (w_{m_2})	6,46	5,56	4,89	m/s
Căderea de presiune exterioară	228,3	224,3	221	N/m²
Cheltuieli de operare ($\gamma_i = 0{,}7$)	165 811	116 046	91 516	lei/an
Cheltuieli de amortizare ($DN = 16$)	347 580	382 806	429 547	lei/an
Cheltuieli anuale totale	513 391	498 852	521 063	lei/an

În figura 1 este prezentată schema logică generală pentru stabilirea geometriei răcitorului cu aer. În această schemă, pentru calculul parametrului R se are în vedere metoda convergenţei rapide a lui Newton-Raphson, în care se utilizează derivata X_2' a funcţiei X_2 în raport cu R. S-a constatat că valorile lui R pentru cazurile uzuale sînt cuprinse în domeniul 0,2—10.

IV. Aplicaţie numerică

Să se dimensioneze tehnologic un răcitor cu aer pentru o fracţiune de motorină atmosferică pentru care se cunosc: debitul = 100 t/h, temperatura de intrare / ieşire = 120/60°C, densitatea relativă $d_{15}^{15} = 0{,}840$, factorul de caracterizare Watson $K_W = 11{,}8$.

Răcitorul se amplasează la altitudinea de 500 m ($P_b = 716$ mmHg). Temperatura de intrare a aerului este de 30°C. Tuburile utilizate sînt din oţel carbon, cu $d_i = 20$ mm, $d_e = 25$ mm, $L = 9$ m şi $\lambda_t = 40$ W/m°C, iar aripioarei din aluminiu, cu $h_a = 17$ mm, $\delta_a = 0{,}35$ mm, $n_a = 333$ şi $\lambda_{Al} = 220$ m°C. Tuburile sînt aşezate în formă de triunghi echilateral, cu pasul $s_1 = 64$ mm. Căderea de presiune admisibilă în ţevi este de 0,3 bari.

Fluxul termic calculat cu ecuaţia (8) este:

$$Q = 27{,}8 \cdot 2{,}036 \cdot 60 = 3\,390 \text{ kJ/s}$$

În condiţiile impuse şi acceptînd $\Delta p_s = 180$ N/m², din ecuaţia (10) rezultă:

$$k_d^+ = 1/(2{,}559 \cdot 10^{-3} + 1/\alpha_e).$$

Rezultatele etapei de stabilire a geometriei răcitorului sînt date în tabelul 2.

Calculele de verificare termică şi hidraulică se efectuează numai pentru varianta optimă economic.

Proprietăţile fizice ale fluidelor se determină la temperaturile calorice (t_{cal}) calculate cu ecuaţiile:

$$\Delta t_{cc} = 120 - 63{,}7 = 56{,}3; \quad \Delta t_{cr} = 60 - 30 = 30°C$$

$$\Delta t_{m_1} = (\Delta t_{cc} - \Delta t_{cr}) / (\ln \Delta t_{cc}/\Delta t_{cr}) = 41{,}77°C$$

$$F_c = (\Delta t_{m_1} - \Delta t_{cr}) / (\Delta t_{cc} - \Delta t_{cr}) = 0{,}447$$

$$t_{cal\cdot c} = t_{c_2} + F_c(t_{c_1} - t_{c_2}) = 86{,}8°C$$

$$t_{cal\cdot r} = t_{r_1} + F_c(t_{r_2} - t_{r_1}) = 45°C$$

Tabelul 3

PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE FLUIDELOR LA t_{cal}

Proprietatea	Motorină	Aer
Căldura specifică, J/kg°C	2027	1010
Viscozitatea cinematică, cSt	1,5	16,3
Densitatea, kg/m³	779,8	1,05
Conductivitatea termică, W/m·°C	0,133	0,0276
Criteriul Prandl (Pr)	17,8	0,626

Se acceptă numărul de treceri în tuburi $n_p = 4$ şi se calculează viteza în ţevi: $w_i = m_c / \left(\rho_c \cdot \frac{n_t}{n_p} \cdot \frac{\pi d_i^2}{4} \right) =$ $= 0{,}994$ m/s şi Re = 13 261.

Se presupune temperatura peretelui ţevilor de 70°C şi se determină $\nu_p = 1{,}91$ cSt, $\rho_p = 799{,}9$ kg/m³ şi $(\mu/\mu_p)^{0{,}24} = 0{,}936$. Căderea de presiune interioară, calculată cu ecuaţiile (15), (22) şi (23) este de 0,276 bar, apropiată de valoarea admisă. În cazul în care diferenţa ar fi fost mai mare, calculul se repeta pentru altă valoare a numărului de treceri (pasuri) în tuburi.

Coeficientul de convecţie interior calculat cu ecuaţia (14) are valoarea de 989 W/m² °C, iar coeficientul de convecţie exterior, calculat cu ecuaţiile (17), (12), şi (11), în care Re = 8067, are valoarea $\alpha_e = 796$ W/m² °C.

Din ecuaţia (10), pentru rezistenţele termice ale depunerilor interioare $R_{di} = 5 \cdot 10^{-4}$ m²°C/W şi exterioară $R_{de} = 3 \cdot 10^{-4}$ m² °C/W, se obţine valoarea coeficientului global $k_d = 284$ W/m² °C, care este mai mare cu 7,2% decît cel proiectat. În literatură se admit diferenţe de pînă la 20%.

Temperatura peretelui ţevilor se verifică cu relaţia:

$$t_p = t_{calc\cdot c} - \frac{k_d}{\alpha_i} \cdot \frac{d_e}{d_i} \cdot \Delta t_m = 72{,}5°C.$$

V. Concluzii

— Din tabelul 2 se observă că, pentru aceeaşi valoare a căderii de presiune statice (şi totale), cheltuielile anuale totale trec printr-un minim; (cheltuielile de amortizare cresc continuu cu creşterea numărului de rînduri de tuburi, iar cheltuielile de operare scad).

— Aplicînd metoda de calcul prezentată, pentru răcirea în răcitoare cu aer, a mai multor fracţiuni petroliere, s-a observat că există tendinţa ca minimul să se deplaseze către un număr mai mare de rînduri de tuburi, cînd fracţiunile răcite sînt mai grele.

Simboluri

A_e — suprafaţa exterioară a tuburilor netede, m²
A_a — suprafaţa laterală a aripioarelor, m²
A_o — suprafaţa exterioară a tubului între aripioare, m²
A_m — amortizarea anuală, lei/an
A_{min} — aria liberă minimă de curgere a aerului, m²
b — pasul aripioarelor, m
C_T — cheltuieli totale, lei/an
C_{Am} — cheltuieli de amortizare şi întreţinere, lei/an
C_{op} — cheltuieli de operare, lei/an
c_{Ain} — costul unitar al ariei instalate, lei/m²
c_N — costul energiei electrice, lei/kWh
d_a — diametrul aripioarelor, m
d_i, d_e — diametrul interior, respectiv exterior, al ţevii, m
f — coeficient de pierdere de presiune prin frecare
h_a — înălţimea aripioarelor, m
k_d — coeficient global de transfer de căldură, W/m² °C
L — lungimea tuburilor, m
m_r, m_c — debitul de fluid rece, respectiv cald, kg/s
N — puterea ventilatoarelor, W
n_a — numărul de aripioare pe metru lungime tub
n_f — numărul de fascicule
n_p — numărul de treceri în tuburi (număr de încrucişări sau pasuri)
n_r — numărul de rînduri de tuburi
n_t — numărul de tuburi
n_{tr} — numărul de tuburi pe rînd
Q — fluxul termic, J/s
R_d — rezistenţe termice depuneri, m² °C/W
s_1 — pasul longitudinal al tuburilor, m
Δt_m — diferenţa medie de temperatură, °C
T_r — temperatura medie a fluidului rece, K
t — temperatura, °C
$t_{cal.}$ — temperatura calorică, °C
w_i — viteza medie la interiorul ţevilor, m/s
w_m — viteza aerului prin aria liberă minimă, m/s
P_b — presiunea barometrică, mm Hg
Δp_i — căderea de presiune la interiorul ţevilor, N/m²
Δp_e — căderea de presiune la exterior, N/m²
Δp_s — căderea de presiune statică pe partea de aer, N/m²
Δp_d — căderea de presiune dinamică, N/m²
Δp_{cv} — căderea de presiune prin coşul ventilatoarelor, N/m²
Δp_j — căderea de presiune prin jaluzele, N/m²
η_v — randamentul ventilatoarelor, (0,6—0,8)
η_{tr} — randamentul transmisiei (0,85—0,95)
α — coeficient de transmisie a căldurii prin convecţie, W/m² °C
τ — timp de operare, h/an
λ_t, Al — conductivitatea termică (*t*) a ţevii, respectiv aripioarelor, W/m °C

Proprietăţile fizice ale fluidelor

c_p — căldură specifică, J/kg °C
ρ — densitate, kg/m³
μ — viscozitate dinamică, kg/m.s
ν — viscozitate cinematică, m²/s
λ — conductivitate termică, W/m °C

Relaţii de definiţie a criteriilor

$Nu = \alpha \cdot l/\lambda$; $Re = w \cdot \rho \cdot l/\mu$; $Pr = c_p \cdot \mu/\lambda$

în care l este lungimea caracteristică, m

Indici

i — interior
e — exterior
t — ţeavă
c — fluid cald
r — fluid rece
p — perete ţeavă
1 — condiţii de intrare
2 — condiţii de ieşire

Bibliografie

1. COOK, M. E., Chem. Eng., **71**, nr. 16, 1964, p. 97.
2. LUDWIG, E. E., „Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants", 3, Gulf Publisching, Houston, 1965.
3. WILLIAMS, C. L., DAMRON, R. D., Hidroc. Proc.-Petrol, Refiner, **44**, nr. 2, 1965, p. 139.
4. THOMAS, J. W., Petrol. Refiner, **38**, nr. **4**, 1959, p. 103.
5. DOBRINESCU, D., „Procese caloric" 1, I.P.G. Ploieşti, 1980.
6. SMIGELSCHI, O., WOINAROSCHY, A., „Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.
7. NAKAYAMA, E. U., Petrol. Refiner, **38**, nr. 4, 1959, p. 109
8. PETERS, S. M., TIMMERHAUS, K. D., „Plant Design and Economics for Chemical Enginneers", Mc Graw-Hill, New York, 1968.
9. PERRY, J. H., „Chemical Enginners' Handbook", Mc Graw-Hill New York, 1973.
10. REED, D. F., WATSON, C. C., „Strategy of Process Engineers", John Wiley, New York, 1968.
11. SUCIU, G. C., TUNESCU, R., „Ingineria prelucrării hidrocarburilor" Ed. tehnică, Bucureşti, 1973.
12. SUBRAHMANYAM, N. V.R.S.S., Hydroc. Proc., septembrie, 1979.
13. PETUHOV, B. S., AFGAN, N., SCHLUNDER, E.U., „Heat Exchangers: Design and Theory Sourcebook", Mc Graw-Hill, New York, 1974.
14. COOK, M. E., Chem. Eng. **71**, nr. 11, 1964, p. 137.
15. MIRKOVIC, Z., AFGAN, N., SCHLUNDER, E.U., Heat Exchangers:Design and Theory Sourcebook, Mc Graw-Hill, New York, 1974.
16. BRIGGS, D. E., YOUNG, E. H., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **59**, nr. 41, 1963, P. 1.
17. SOMOGHI, V., „Calculul tehnologic al răcitoarelor cu aer. Normă de proiectare", Contr. 44/1977, ICITPR, Ploieşti.
18. * * * Studiu asupra pierderilor de presiune a aerului în bateriile răcitoarelor cu aer", Intr. de ventilatoare, Bucureşti, 1978.

Intrat în redacţie: 9.I.1982

GHEORGHE IONESCU
FLORICA MATEI
ALEXANDRU DUCA

Contribuții la studiul oxidării electrochimice a ionului CN^-

C.Z.: 541.138.2:546.267:628.543

Avîndu-se în vedere importanța practică a oxidării anodice a CN^- pentru purificarea apelor reziduale de acest toxic extrem, s-a întreprins un studiu detaliat, privind influența naturii anodului, a densității de curent, a temperaturii și a ionilor Cu^{2+} asupra vitezei procesului electrochimic global. Parametrii optimi ai procesului, pentru concentrații mici de CN^- (10^{-2}—$10^{-5}M$), sînt: anod de nichel, distanță anod-catod 2 cm, densitate de curent 0,65 A/dm^2, raport inițial $CN^-/Cu^{2+} = 5/1$, temperatură maximă 50°C. În aceste condiții, consumul specific de energie electrică este cuprins între 5 și 10 kWh/kgCN^-.

Taking into account the practical importance of the anodic oxidation of the CN^-ion from waste waters a study was performed regarding the influences of the anode nature, current density, temperature and Cu^{2+} concentration on the rate of the overall electrolytic process. The cell optimal parameters are: nickel anode, the anode-cathode interval of 2 cm, current density 0.65 A/dm^2, concentration range (10^{-2}—10^{-5} mol $CN^-/1$), initial molar ratio $CN^-/Cu^{2+} = 5/1$ and temperature under 50°C. Under these conditions, the specific, consumption of energy is of 5—10 kWh/kg CN^-.

Имея в виду практическое значение анодного окисления CN^- для очистки сточных вод от этого чрезвычайного токсика, было проведено глубокое изучение влияния природы анода, плотности тока, температуры и присутствия ионов Cu^{2+} на скорость общего электрохимического процесса. Оптимальными параметрами процесса, при малых концентрациях CN^-/ /(10^2—$10^{-5}M$), являются: никелевый анод, расстояние анод-катод 2см, плотность тока 0,65$A/дм^2$, начальное соотношение $CN^-/Cu^{2+} = 5/I$, максимальная температура 50°C. В этих условиях, удельный расход электроэнергии лежит в интервале 5-10Квч/Кг CN^-.

Oxidarea electrochimică a ionului CN^- constituie un proces cu implicații teoretice și practice deosebite. Aspectele teoretice se referă, în principal, la stabilirea cineticii procesului și a diverșilor factori care o determină, în timp ce aspectele practice sînt legate de utilizarea procesului pentru decianurarea cît mai rentabilă a apelor reziduale ce conțin acest toxic extrem.

Cercetările efectuate, avînd ca obiectiv stabilirea condițiilor care să facă procedeul electrochimic competitiv cu procedeele clasice de decianurare a apelor, vizează următoarele probleme: natura anozilor, domeniile optime de *p*H și de concentrație a ionului CN^-, influența temperaturii și a unor adaosuri de substanțe activatoare, detaliile constructive ale celulelor de electroliză și altele.

Natura anozilor utilizați în celulele electrolitice de cercetare este de o diversitate relativ mare: plumb și bioxid de plumb [1—2], grafit și grafit special [3,—8], metale inerte [9], titan platinizat [10], nichel [11], iridiu și taliu [12], platină [13].

Distanța optimă dintre electrozi în funcție de construcția celulei, se specifică în unele lucrări [11, 17] a fi de 1—3 cm. Date experimentale preliminare, obținute de autori au arătat că, pentru celula utilizată distanța optimă dintre electrozi ar fi 2 cm.

Ing. GHEORGHE IONESCU, ing. FLORICA MATEI și prof. dr. doc. ALEXANDRU DUCA, Institutul politehnic — Iași, Facultatea de tehnologie chimică.

Densitatea de curent este în funcție de natura anodului, de distanța dintre electrozi și de compoziția apei reziduale. Ca urmare, valorile publicate în literatură diferă astfel: 2—6 [11], 1—4 [15], 2—7 [18], 3—4 [19], 1—6 [20], în A/dm^2.

*p*H-ul utilizat în oxidarea anodică a CN^- este bazic: 10—12 [9, 14], 11,8—13,8 [21], 11,8 [22]. La asemenea valori ale *p*H-ului se obține ca produs de oxidare CNO^- [21].

Cu privire la concentrația CN^- din apele supuse decianurării electrochimice, în literatura [15—16] se recomandă valori la care să nu fie atinsă valoarea-limită a curentului de difuziune.

Există studii care dovedesc rolul de activator sau de catalizator al unor substanțe străine, în procesul de oxidare anodică studiat. Astfel, Ni^{2+} [24] și Cu^{2+} [13, 21, 25] sînt dintre ionii metalici specificați, iar dintre anioni, Cl^- în proporție de 1%—6% [1, 4, 14, 23].

Problema produselor de reacție, în oxidarea anodică a CN^-, constituie un obiectiv important al mai multor lucrări. În lucrarea [9] este considerată ca reacție principală oxidarea CN^- la CNO^-, urmată de reacția secundară de oxidare a CNO^- la N_2 și CO_2:

$$CN^- + 2OH^- - 2e^- = CNO^- + H_2O \quad (1)$$

$$2CNO^- + 4OH^- - 6e^- = N_2 + 2CO_2 + 2H_2O \quad (2)$$

Unii cercetători pun în evidenţă şi NH_3 şi $C_2O_4^{2-}$, care apar în urma formării $(CN)_2$ şi a hidrolizei acestuia [26]. De asemenea, se mai specifică drept produs de reacţie CO_3^{2-} [10].

Într-o lucrare recentă [21], problema produselor de reacţie este analizată în corelaţie cu *p*H-ul apei cianurate supuse oxidării anodice, rezultînd concluzia că la $pH > 11$ se formează în exclusivitate CNO^-; la $pH \sim 9{,}3$ CNO^- este absent, dar apare NH_4^+, la $pH \sim 7{,}2$ rezultă oxamidă şi un polimer brun, iar la $pH = 4-5$ produsul principal este tot NH_4^+, alături de $C_2O_4^{2-}$.

În studiul care urmează, se va stabili influenţa naturii anodului, a densităţii de curent şi a temperaturii în prezenţa adaosului Cu^{2+} şi în domeniul concentraţiilor mici de CN^-, şi se va determina consumul specific de energie electrică la reducerea sub 0,3 mg/l a concentraţiei toxicului.

Partea experimentală

Experimentele privind problemele enumerate au fost efectuate pe o celulă electrolitică cu o capacitate de aproximativ 0,1 l, schiţată şi descrisă în continuare.

1. *Celula electrolitică experimentală*

În figura 1 este redată schema de principiu a celulei, în conexiune cu părţile anexe. Celula (*1*) este prevăzută cu pereţi dubli pentru termostatare, cu un capac (*2*) ce constituie şi suport pentru electrozi (A = anod, C = catod) şi cu agitator magnetic (*3*). Alimentarea celulei este realizată de la o sursă stabilizată de curent continuu (*4*), tensiunea de alimentare fiind reglată, grosier şi fin, cu potenţiometrele R_g şi, respectiv R_f. Închiderea circuitului electrozilor şi a instrumentelor de măsură (*V*) şi (mA) este realizată cu ajutorul contactelor mobile (*5*) şi (*6*). Anodul (*A*) a fost pe rînd din: oţel V_2A, grafit, cupru, plumb şi nichel, iar catodul (*C*), numai din oţel V_2A.

Pentru a asigura o conductibilitate electrică corespunzătoare, s-a utilizat o soluţie-suport de 0,15 mol/l Na_2SO_4.

Volumul unei probe de soluţie de CN^-, supusă oxidării anodice, a fost constant şi egal cu 50 cm^3, avînd *p*H-ul = 11,8.

Problemele propuse pentru studiu au fost analizate în două situaţii experimentale: în absenţa ionilor Cu^{2+} şi în prezenţa acestora.

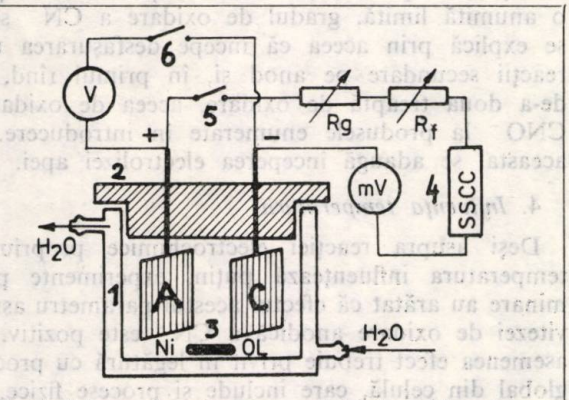


Fig. 1. Schema de principiu a celulei de oxidare anodică a CN^-.

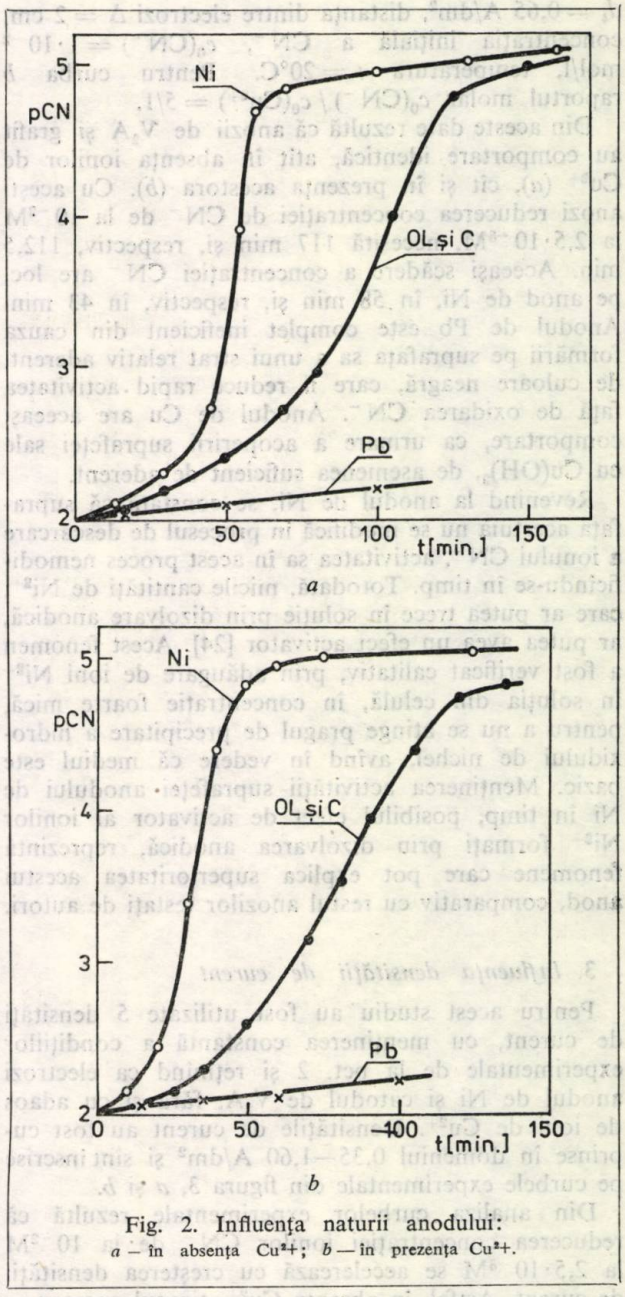


Fig. 2. Influenţa naturii anodului: *a* — în absenţa Cu^{2+}; *b* — în prezenţa Cu^{2+}.

Analiza concentraţiei ionilor CN^- a fost realizată prin metoda cinetică şi prin metoda electrodului cian-sensibil, ecuaţiile corespunzătoare (ecuaţiile-etalon) fiind:

$$10^2 \cdot k_{exp} = 1{,}27 - 4{,}04 \cdot 10^{-3} \cdot [10^6 \cdot c(CN^-)]^2\ s^{-1}\ [27] \qquad (1)$$

(*p*H = 10,3; *t* = 20°C; reacţia indicator acid galic — oxigen — Co^{2+} — CN^-, metodă spectrofotometrică de măsurare a concentraţiei produsului de oxidare, $\lambda = 342$ nm);

$$E = -351 + 58{,}6 \cdot pCN,\ mV \qquad (2)$$

(*p*H = 11,8; $\Delta E = E - E_0$; $E_0 = +5$ mV; *t* = 20°C; soluţie-suport 0,15 mol/l Na_2SO_4).

2. *Influenţa naturii anodului*

Utilizînd diverse materiale pentru anod, rezultatele experimentale sînt cumulate în figura 2, *a* şi *b*, condiţiile fiind: *p*H = 11,8 densitatea de curent

$d_i = 0{,}65$ A/dm², distanța dintre electrozi $\Delta = 2$ cm, concentrația inițială a CN^-, $c_0(CN^-) = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l, temperatura $t = 20°C$. Pentru curba *b* raportul molar $c_0(CN^-) / c_0(Cu^{2+}) = 5/1$.

Din aceste date rezultă că anozii de V_2A și grafit au comportare identică, atît în absența ionilor de Cu^{2+} (*a*), cît și în prezența acestora (*b*). Cu acești anozi reducerea concentrației de CN^- de la 10^{-2}M la $2{,}5 \cdot 10^{-5}$M, necesită 117 min și, respectiv, 112,5 min. Aceeași scădere a concentrației CN^- are loc, pe anod de Ni, în 58 min și, respectiv, în 43 min. Anodul de Pb este complet ineficient din cauza formării pe suprafața sa a unui strat relativ aderent, de culoare neagră, care îi reduce rapid activitatea față de oxidarea CN^-. Anodul de Cu are aceeași comportare, ca urmare a acoperirii suprafeței sale cu $Cu(OH)_2$, de asemenea suficient de aderent.

Revenind la anodul de Ni, se constată că suprafața acestuia nu se modifică în procesul de descărcare a ionului CN^-, activitatea sa în acest proces nemodificîndu-se în timp. Totodată, micile cantități de Ni^{2+}, care ar putea trece în soluție prin dizolvare anodică, ar putea avea un efect activator [24]. Acest fenomen a fost verificat calitativ, prin adăugare de ioni Ni^{2+} în soluția din celulă, în concentrație foarte mică, pentru a nu se atinge pragul de precipitare a hidroxidului de nichel, avînd în vedere că mediul este bazic. Menținerea activității suprafeței anodului de Ni în timp, posibilul efect de activator al ionilor Ni^{2+} formați prin dizolvarea anodică, reprezintă fenomene care pot explica superioritatea acestui anod, comparativ cu restul anozilor testați de autori.

3. *Influența densității de curent*

Pentru acest studiu au fost utilizate 5 densități de curent, cu menținerea constantă a condițiilor experimentale de la pct. 2 și reținînd ca electrozi anodul de Ni și catodul de V_2A, fără și cu adaos de ioni de Cu^{2+}. Densitățile de curent au fost cuprinse în domeniul 0,35—1,60 A/dm² și sînt înscrise pe curbele experimentale din figura 3, *a* și *b*.

Din analiza curbelor experimentale rezultă că reducerea concentrației ionilor CN^- de la 10^{-2}M la $2{,}5 \cdot 10^{-5}$M se accelerează cu creșterea densității de curent. Astfel, în absența Cu^{2+}, timpul necesar ar fi de 157 min, la 0,35 A/dm² și de numai 45 min, la 1,30 A/dm². Distribuția curbelor conduce la concluzia că oxidarea avansată a CN^- are loc numai pentru densități de curent situate în domeniul 0,35—0,95 A/dm². În prezența Cu^{2+}, timpii de reducere a concentrației CN^- între limitele specificate scad, fiind de 103 min, la 0,35 A/dm², și de 45 min, pentru 0,65, 0,95, 1,30 și 1,60 A/dm². De data aceasta, oxidarea avansată (sub 10^{-5}M) se obține, în timp relativ scurt (75 min), numai la 0,65 A/dm². Avînd în vedere și faptul că la această densitate de curent scăderea concentrației CN^- sub 10^{-5} M în absența Cu^{2+} este de 110 min, această valoare a densității de curent poate fi considerată optimă, pentru grade mari de oxidare a toxicului. Dacă se fixează o reducere a concentrației CN^- numai pînă la $2{,}5 \cdot 10^{-5}$M, atunci densitatea de curent de 1,60 A/dm² este optimă, timpii fiind de 45 min, în prezența Cu^{2+}, comparativ cu 100 min, în absența acestuia.

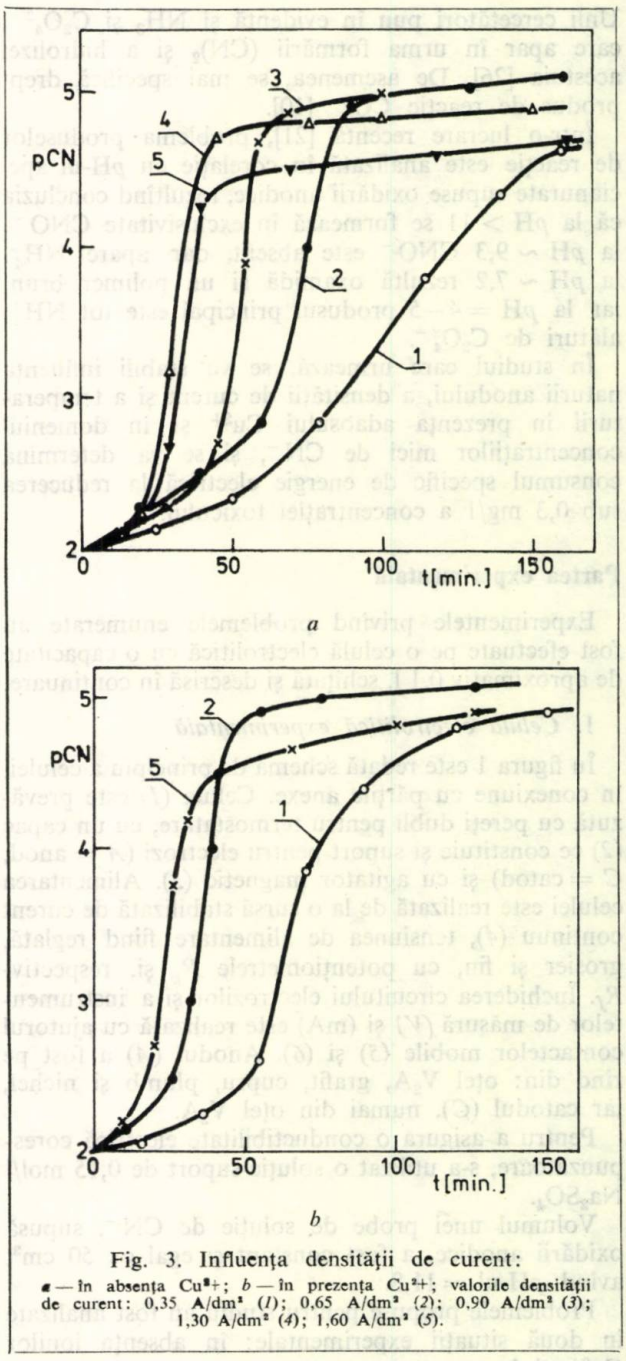


Fig. 3. Influența densității de curent:
a — în absența Cu^{2+}; *b* — în prezența Cu^{2+}; valorile densității de curent: 0,35 A/dm² (*1*); 0,65 A/dm² (*2*); 0,90 A/dm² (*3*); 1,30 A/dm² (*4*); 1,60 A/dm² (*5*).

Faptul că prin creșterea densității de curent peste o anumită limită, gradul de oxidare a CN^- scade se explică prin aceea că începe desfășurarea unor reacții secundare pe anod și, în primul rînd, cea de-a doua treaptă de oxidare, aceea de oxidare a CNO^- la produsele enumerate în introducere. La aceasta, se adaugă începerea electrolizei apei.

4. *Influența temperaturii*

Deși asupra reacției electrochimice propriu-zise temperatura influențează puțin, experimente preliminare au arătat că efectul acestui parametru asupra vitezei de oxidare anodică a CN^- este pozitiv. Un asemenea efect trebuie privit în legătură cu procesul global din celulă, care include și procese fizice, ca: difuziune, adsorbție, conductibilitate electrică etc., procese influențate sensibil de temperatură. Această

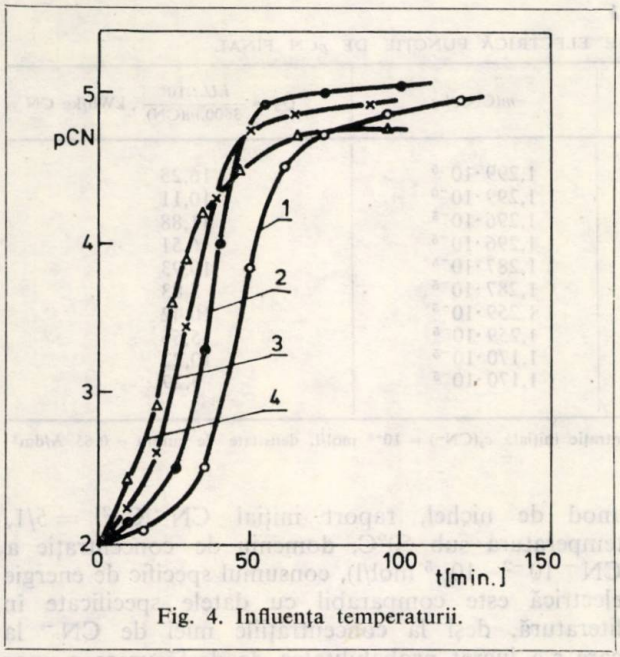


Fig. 4. Influența temperaturii.

constatare este în acord cu o serie de lucrări, în care se specifică în mod expres temperaturile utilizate: 20—85°C [4], 90—95°C [28]. Majoritatea datelor publicate nu specifică temperatura de lucru. Această carență, ca și faptul că procesul de electroliză este, în principiu, exoterm, au determinat studierea influenței temperaturii asupra procesului electrochimic global de oxidare anodică a CN^-.

În figura 4 sînt prezentate curbele cinetice *p*CN-timp, la temperaturile de 14, 20, 30 și 40°C și în prezența ionilor de Cu^{2+}, $c_0(CN^-) : c_0(Cu^{2+}) = 5 : 1$, cu menținerea celorlalte variabile ale procesului la valorile specificate la pct. 2.

Prima concluzie este aceea că viteza procesului electrochimic global crește cu creșterea temperaturii. Apoi, din faptul că aceste curbe se îndesesc prin creșterea temperaturii, rezultă că există o temperatură-limită peste care viteza devine independentă în raport cu această variabilă. O altă concluzie o constituie faptul că oxidarea anodică a CN^-, la concentrații mici, este defavorizată de creșterea temperaturii. Deci, oxidarea electrochimică a CN^-, pînă la concentrații mici de circa $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, este favorizată de creșterea temperaturii (pînă la maximum 50°C), în timp ce oxidarea sub concentrația indicată este posibilă la temperaturi mai mici (pînă la 25°C).

5. *Influența ionilor de* Cu^{2+}

După cum a fost comentat în introducere, procesul de oxidare anodică a CN^- este accelerat de unele adaosuri de substanțe străine, cationi metalici sau anioni de halogenuri. În principiu, asemenea adaosuri nu trebuie să impurifice suplimentar apele reziduale supuse prelucrării. Deci, trebuie să fie active în concentrații mici, eventual să formeze cu ionul CN^- produse netoxice sau ușor degradabile pe anod, sau, în fine, să se depună pe catod.

Utilizarea ionilor Cu^{2+}, în calitate de catalizator, este semnalată în literatură în legătură cu oxidarea CN^- cu H_2O_2 [29—30] și cu MnO_4^- [31] în fază omogenă, precum și în oxidarea eterogenă, cu aer, a CN^- adsorbit pe cărbune activ [32]. În oxidarea anodică a CN^-, Cu^{2+} are efect catalitic recent evidențiat, în raport cu un anod de platină [13, 21, 25].

Efectul catalitic al ionilor Cu^{2+}, evidențiat în condițiile arătate, precum și faptul că cianurile complexe ale acestui ion sînt ușor degradabile [29], iar hidroxidul are solubilitatea necesară pentru a asigura concentrația activă a acestor ioni în procesul oxidării anodice a ionilor CN^-, au dus la testarea acestui efect și pentru anozi din metale comune.

În acest scop au fost utilizate cîteva rapoarte molare CN^-/Cu^{2+}, pentru a stabili raportul cel mai eficient, dacă anodul ar fi Ni. Menținînd restul condițiilor de oxidare constante, curbele cinetice *p*CN-timp, trasate în figura 5, evidențiază efectul marcant al ionilor Cu^{2+} asupra timpului de reacție. De exemplu, pentru reducerea concentrației CN^- de la 10^{-2} la 10^{-4} mol/l, timpii necesari scad în ordinea 75, 57, 40, 35, 35 min, iar pentru domeniul $10^{-2}—1{,}25 \cdot 10^{-5}$ mol/l, ordinea timpilor ar fi 90, 75, 55, 55, 55 min. Deci, se remarcă existența unei limite optime a raportului $c_0(CN^-)/c_0(Cu^{2+})$; pentru reducerea concentrației CN^- pînă la $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ mol/l, această limită are valoare de 0,4 în timp ce pentru concentrații sub cea indicată, limita raportului ar fi numai de 0,2. În toate cazurile, oxidarea CN^- poate să meargă pînă la concentrații chiar sub 10^{-5} mol/l.

Reducerea concentrației CN^- pînă la 1% din valoarea inițială, în prezența Cu^{2+}, necesită doar 47% din timpul necesar în absența acestor ioni. Această valoare a timpului de reacție este cu circa 10% mai mare, comparativ cu cel necesar pentru anod de platină. Evident, utilizarea anodului de Ni, în experiențele efectuate, este mult mai avantajoasă în comparație cu cel de Pt. După alte procedee [33], reducerea concentrației CN^- pînă la 6% din valoarea inițială ar necesita circa 1 oră, în timp ce prin procedeul experimentat în această lucrare reducerea specificată este realizată în numai 0,5 h. De asemenea, prin acest procedeu densitatea de curent utilizată

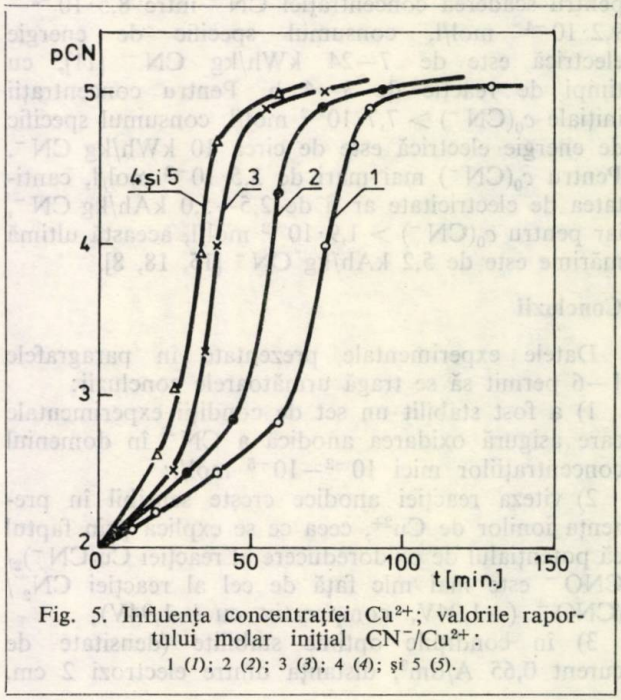


Fig. 5. Influența concentrației Cu^{2+}; valorile raportului molar inițial CN^-/Cu^{2+}:
1 (*1*); 2 (*2*); 3 (*3*); 4 (*4*); și 5 (*5*).

Tabelul 1

VARIAȚIA CONSUMULUI SPECIFIC DE ENERGIE ELECTRICĂ FUNCȚIE DE pCN FINAL

$c_0(CN^-)$, M	$\frac{c_0(Cu)}{c_0(CN)}$	U, V	i, A	t, min	$m(CN)$, kg	$Q_S = \frac{i.U.t.10^3}{3600.m(CN)}$, kWh/kg CN
10^{-5}	0	2,25	0,05	112,5	$1,299 \cdot 10^{-5}$	16,25
10^{-5}	0,2	2,75	0,05	70,0	$1,299 \cdot 10^{-5}$	10,11
$10^{-4,5}$	0	2,25	0,05	79,4	$1,296 \cdot 10^{-5}$	11,88
$10^{-4,5}$	0,2	2,75	0,05	45,0	$1,296 \cdot 10^{-5}$	6,51
10^{-4}	0	2,25	0,05	75,0	$1,287 \cdot 10^{-5}$	10,93
10^{-4}	0,2	2,75	0,05	40,0	$1,287 \cdot 10^{-5}$	5,83
$10^{-3,5}$	0	2,25	0,05	70,0	$1,259 \cdot 10^{-5}$	10,42
$10^{-3,5}$	0,2	2,75	0,05	38,0	$1,259 \cdot 10^{-5}$	5,66
10^{-3}	0	2,25	0,05	63,75	$1,170 \cdot 10^{-5}$	10,22
10^{-3}	0,2	2,75	0,05	33,0	$1,170 \cdot 10^{-5}$	5,29

Condiții: anod de Ni, V (soluție) = 50 cm³, distanță anod — catod = 2 cm, concentrație inițială $c_0(CN^-) = 10^{-2}$ mol/l, densitate de curent = 0,65 A/dm² temperatură = 20°C.

(0,65 A/dm²) este mult mai mică decît cea din lucrările citate: 2,5 A/dm² și, respectiv, 5 A/dm² [34].

6. *Determinarea consumului specific de energie*

Consumul specific practic de energie electrică constituie un parametru hotărîtor în aprecierea eficienței economice a unui proces electrolitic. După cum rezultă dintr-o serie de lucrări [5, 11, 16], acest consum este în funcție de gradul de epurare a CN^-, de natura produselor de oxidare care se obțin, de natura anodului, de densitatea de curent utilizată și de parametrii geometrici ai celulei. Totodată, în funcție de costul energiei electrice, în unele țări oxidarea anodică a CN^- se aplică numai pentru concentrații mari, iar în altele, pînă la concentrații egale cu limita admisibilă, prevăzută pentru acest toxic.

Pentru celula utilizată și pentru condițiile: anod de Ni, $d_i = 0,65$ A/dm², $c_0(CN^-)/c_0(Cu^{2+}) = 5/1$, V(soluție) = 50 cm³, distanță între electrozi $\Delta = 2$ cm, temperatură $t = 20°C$, consumurile specifice de energie electrică sînt înscrise în tabelul 1.

Comparînd aceste consumuri specifice cu o serie de valori specificate în literatură, se constată că, pentru scăderea concentrației CN^- între $8,5 \cdot 10^{-2}$—$9,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, consumul specific de energie electrică este de 7—24 kWh/kg CN^- [11], cu timpi de reacție de 3—4 h. Pentru concentrații inițiale $c_0(CN^-) > 7,7 \cdot 10^{-2}$ mol/l, consumul specific de energie electrică este de circa 10 kWh/kg CN^-. Pentru $c_0(CN^-)$ mai mari de $3,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l, cantitatea de electricitate ar fi de 2,5—5,0 kAh/kg CN^-, iar pentru $c_0(CN^-) > 1,9 \cdot 10^{-2}$ mol/l, această ultimă mărime este de 5,2 kAh/kg CN^- [15, 18, 8].

Concluzii

Datele experimentale prezentate în paragrafele 1—6 permit să se tragă următoarele concluzii:

1) a fost stabilit un set de condiții experimentale care asigură oxidarea anodică a CN^- în domeniul concentrațiilor mici 10^{-2}—10^{-5} mol/l;

2) viteza reacției anodice crește sensibil în prezența ionilor de Cu^{2+}, ceea ce se explică prin faptul că potențialul de oxidoreducere al reacției $Cu(CN^-)_2/CNO^-$ este mai mic față de cel al reacției CN_2^-/CNO^- (−1,94V, comparativ cu + 1,94V);

3) în condițiile optime stabilite (densitate de curent 0,65 A/dm², distanța dintre electrozi 2 cm, anod de nichel, raport inițial $CN^-/Cu^{2+} = 5/1$, temperatura sub 50°C, domeniu de concentrație a CN^- 10^{-2}—10^{-5} mol/l), consumul specific de energie electrică este comparabil cu datele specificate în literatură, deși la concentrațiile mici de CN^- la care s-a lucrat probabilitatea de desfășurare a unor reacții secundare pe anod crește;

4) utilizarea ca soluție-suport a unei soluții de Na_2SO_4 este justificată de potențialul de oxido-reducere mai mare pentru ionul SO_4^{2-}, în comparație cu cel al unui ion complex cupru-cian; de exemplu, pentru procesul redox SO_4^{2-}/SO_3^{2-}, potențialul-standard de oxidoreducere este −0,90 V, în timp ce pentru procesul $Cu(CN^-)_2^-/Cu^{2+}$ valoarea aceleiași mărimi este de −1,94 V.

Bibliografie

1. BERNET, J. P., Brevet R.F.G. 2749208, 1978.
2. MRAZ, R., SRB, M., Brevet R.S.C. 179462, 1979.
3. LURIE, YU. YU. și GENKIN, V. E., Zhur. prikl. khim., **33**, 1960, p. 384.
4. STEMPURSKI, S. și DRUGON, J., Gaz, Woda, Techn. Sanit., **105**, 1962, p. 158.
5. BYRNE, J. J. și WILIAMS, A.K., J. Electrochem. Soc., **105**, 1958, p. 607.
6. OEHR, K. H., Brevet S.U.A. 4145268, 1979.
7. TOYIANYI, M. și STRIER, M., Brevet Canada 1027514, 1978.
8. KNORRE, H., Galvanotechnik, **66**, 1975, p. 374.
9. * * * Brevet Belgia 613851, 1962.
10. DART, M. G., J. Appl. Chem., **13**, 1963, p. 55.
11. BORNOVOLKOV, P. P. și PUȘKAREV, V. V., Zhur. prikl. khim., **53**, 1980, p. 2152.
12. FARJIANYI, M. și STRIER, M., Brevet Canada 1027514, 1978.
13. YOSHIMURA, S., Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsari Kagaku, nr. 6, 1979, p. 360.
14. KURZ, H. și WEBER, W., Galvanotech. Oberflächenschutz, **3**, 1962, p. 92.
15. JOLA, M., Fachber. für Oberflächentechn., **11**, 1973, p. 151.
16. NOHSE, W., Brevet R.F.G., 1193920, 1965.
17. GROSJEAN, R., Bureau d'études, Colombier, 1974.
18. DRABEK, B. și KOMENDOVA, V., Fortschritte Wasserchemie und ihre Grenzgebiete, **3**, 1965, p. 103.
19. EASTON, J. K., Platıng, **53**, 1966, p. 1340.
20. UENO, A. și YOKOTA, J., Brevet Japonia, **80**, 14845, 1980.
21. YOSHIMURA, S., Nippon Kagaku Kaishi, nr. 9, 1980, p. 1327.
22. ZCEVALKINK, J. A. și VISSER, D. C., Water Rec., **14**, 1980, p. 1375.
23. FABIAN, C., Galvanotechnik, **66**, 1975, p. 100.
24. BISHOP, E. și WHITE, D. T., Brevet Anglia, 1505361, 1978.
25. YOSHIMURA, S., Nippon Kagaku Kaishi, nr. 8, 1978, p. 1144.
26. LIEBER, H. W., Metall. **18**, 1960, p. 611.
27. IONESCU, GH., DUCA, AL. și MATEI, F., Chemia Analityczna, **25**, 1980, p. 223.
28. CONNARD, J. și BEARDSELY, G., Metal Finishing, **59**, 1961, p. 54.
29. OEHME, F., La téchnique de l'eau, nr. 237, 1966, p. 39.
30. GERZATOWICZ, R., Metody Fizykochem. Oczyszczania Wody Sciekow, Mater. Konf. Nauk., Miedzynar. Konf., 2nd (Pol). 3, Paper 66, 1979.
31. KIESZKOWSKI, M. și KRAGEWSKI, S., La Téchnique de l'eau, nr. 259, 1968, p. 21.
32. HOFFMANN, D. C., Plating, **60**, 1973, p. 157.
33. KAKUMOTO, T., Brevet Japonia, 80-08837, 1980.
34. TONO, F., TAGASHI, Y. și OKAMOTO, H., Brevet Japonia, 7996844, 1979.
35. DOBOȘ, D., Electrochemical Data., Akadémiai Kiado, Budapesta, 1975.

Intrat în redacție: 16.II.1982

VALERIU POPESCU
TINCA BURUIANĂ
IOAN BEŞTIUC
SILVIA IDRICEANU
ADRIAN CARACULACU

Determinarea conţinutului de acid cianhidric în produsele de piroliză şi ardere a răşinilor de filtrare

C.Z.: 546.267:543.43

S-a determinat concentraţia de acid cianhidric în produsele de piroliză şi de ardere a răşinilor de filtrare rezultate de la fosgenarea clorhidratului de 4,4'-diaminodibenzil, folosind metoda colorimetrică. Se constată o creştere a concentraţiei de acid cianhidric cu creşterea temperaturii, concentraţie ce depăşeşte normele legale de protecţie a muncii.

The concentration of hydrocyanic acid in the products of pyrolysis and burning of filtration resins resulting from the phosphogenation of 4,4' — diaminodibenzyl chlorohydrate was determined by the colorimetric method. An increase of the hydrocyanic acid concentration was observed along with the increase of temperature, the acid concentration exceeding the labour protection standards.

Была определена концентрация синильной кислоты в продуктах пиролиза и сжигания фильтровальных смол, получающихся при фосгенировании хлоргидрата 4,4'-диаминодибензила. При этом применялся колориметрический метод. Констатируется увеличение концентрации синильной кислоты свыше допустимых законных норм по охране труда при увеличении температуры.

În procesul de fabricare a 4,4'-dibenzildiizocianatului rezultă întotdeauna cantităţi variabile de răşini insolubile în soluţia fosgenată, care se separă prin filtrare şi sînt denumite, în cele ce urmează, răşini de filtrare [1].

Existenţa răşinilor de filtrare implică o serie de inconveniente, dintre care se amintesc:

— inflamabilitate şi toxicitate, datorită conţinutului în polialchilbenzen (PAB) şi, respectiv, dibenzildiizocianat;

— dificultăţi de depozitare, datorită atît caracterului inflamabil, cît şi greutăţii specifice aparente mici (circa 0,4 g/cm^3), ceea ce duce la necesitatea unor spaţii mari de depozitare.

Din aceste motive, s-au studiat atît metode de valorificare a răşinilor pe produse utile, prin hidroliză [2] sau prin metanoliză [3], cît şi metode de distrugere a acestora prin piroliză sau ardere. Atît procedeele de valorificare indicate, cît şi procedeele de distrugere implică realizarea unor instalaţii corespunzătoare.

La distrugerea răşinilor prin ardere sau piroliză rezultă acid cianhidric, produs deosebit de toxic. Din literatură nu se cunosc date privind cantitatea de acid cianhidric eliberat prin piroliza sau arderea unor produse similare răşinilor de filtrare.

Scopul acestei lucrări este determinarea cantităţii de acid cianhidric ce ia naştere la distrugerea răşinilor de filtrare prin piroliză şi ardere.

Partea experimentală

Piroliza răşinilor s-a realizat într-o instalaţie (fig. 1) care se compune din:

— reactor de piroliză (*1*) prevăzut cu încălzire electrică, teacă de termometru (*9*), gură de alimentare (*10*);

— trapă (*2*) pentru colectarea produselor lichide rezultate la piroliză, plasată în vasul de răcire cu gheaţă (*11*);

— vas-tampon (*3*);

— vase barbotoare (*4*), care conţin o soluţie de hidroxid de sodiu pentru reţinerea acidului cianhidric rezultat la piroliză;

— dispozitiv de colectare şi măsurare a volumului de gaze rezultate, compus din sticlă cu dop lateral (*6*), manometru diferenţial (*7*) şi cilindru gradat (*8*).

Arderea răşinilor s-a realizat într-o instalaţie (fig. 2) ce se compune din: reactorul (*1*) încălzit

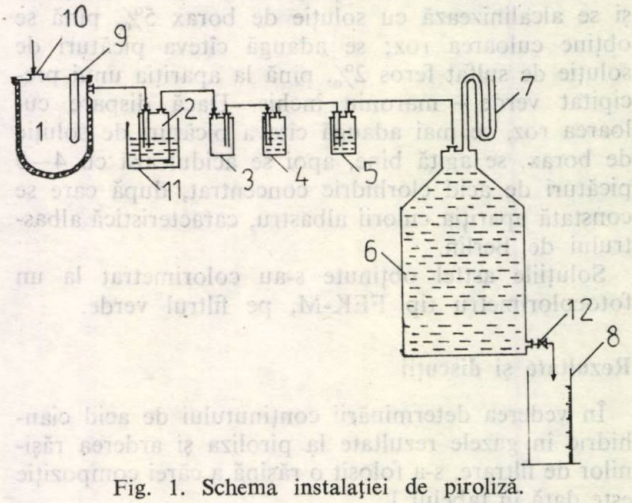


Fig. 1. Schema instalaţiei de piroliză.

Ing. VALERIU POPESCU, ing. TINCA BURUIANĂ, chim. IOAN BEŞTIUC, chim. SILVIA IDRICEANU şi dr. ing. ADRIAN CARACULACU, Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.

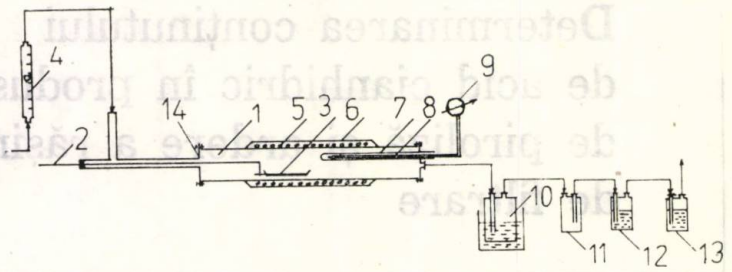


Fig. 2. Schema instalației de ardere.

cu rezistențe electrice (*5*), prevăzut cu izolație termică (*6*), teacă (*7*) pentru termocuplul (*8*) legat de milivoltmetrul (*9*) pentru indicarea temperaturii. În interiorul cuptorului se găsește nacela (*3*), în care se introduc rășinile pentru ardere. Deplasarea nacelei în interiorul cuptorului se realizează cu tija (*2*). Aerul necesar arderii este trecut prin rotametrul (*4*) pentru măsurarea debitului. Produsele volatile rezultate în timpul arderii rășinilor trec prin trapa (*10*), pentru reținerea vaporilor condensabili, după care trec prin vasul-tampon (*11*) și apoi prin barbotoarele (*12*, *13*), în care se găsește soluția de hidroxid de sodiu pentru reținerea acidului cianhidric.

Arderea s-a condus sub un debit de aer de 300 l/h, timp de 2 h pentru o probă.

Se menționează că introducerea nacelei în zona de încălzire a cuptorului s-a realizat treptat, pentru a se asigura o ardere completă a produselor volatile rezultate din rășină.

Determinarea conținutului de acid cianhidric s-a realizat conform metodei colorimetrice Chelle — Regnier [4], care se bazează pe obținerea albastrului de Berlin la tratarea soluției cianhidrice cu sulfat feros.

Soluțiile absorbante ce conțin acid cianhidric au fost supuse unei operații de filtrare, pentru îndepărtarea eventualelor impurități mecanice din timpul procesului de ardere și piroliză.

Mai întîi se construiește o curbă-etalon (fig. 3) folosind o soluție-etalon de cianură de sodiu (0,1 mg HCN/ml) obținută dintr-o soluție mai concentrată, al cărui titru a fost determinat argentometric.

Pentru determinarea acidului cianhidric din soluțiile absorbante s-a procedat astfel: la 5 ml soluție absorbantă se adaugă o picătură de soluție de fenolftaleină, se acidulează apoi cu acid sulfuric 0,1 N și se alcalinizează cu soluție de borax 5%, pînă se obține culoarea roz; se adaugă cîteva picături de soluție de sulfat feros 2%, pînă la apariția unui precipitat verde — maroniu închis. Dacă dispare culoarea roz, se mai adaugă cîteva picături de soluție de borax, se agită bine, apoi se acidulează cu 4—5 picături de acid clorhidric concentrat, după care se constată apariția culorii albastru, caracteristică albastrului de Berlin.

Soluțiile astfel obținute s-au colorimetrat la un fotocolorimetru tip FEK-M, pe filtrul verde.

Rezultate și discuții

În vederea determinării conținutului de acid cianhidric în gazele rezultate la piroliza și arderea rășinilor de filtrare, s-a folosit o rășină a cărei compoziție este dată în tabelul 1.

Datele de analiză elementară indică următoarea compoziție chimică: C: 67,2%; H: 7%; N: 3,4%; Cl: 100,55%; Fe: 0,076%.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA RĂȘINII DE FILTRARE

Nr. crt.	Compuși	Conținut, %
1	Polialchilbenzen (PAB)	47,5
2	Dibenzildiizocianat (DBDI)	1,58
3	Săruri solubile	29,04
4	Rășină uscată	21,86

Pentru caracterizarea termică a rășinii s-a folosit metoda ATD, cu ajutorul căreia s-au putut obține informații utile privind reacția de degradare termică a rășinii de filtrare. Diagrama analizei termice diferențiale indică în curba TG prezența a patru picuri distincte, după cum urmează:

— în jurul temperaturii de 200°C are loc pierderea totală a polialchilbenzenului din rășina luată în lucru, ceea ce corespunde volatilizării PAB-ului;

— în domeniul 200—280°C apare un produs de piroliză corespunzător unei pierderi de 3—5% din rășină, proces atribuit pirolizei izocianatului prezent;

— în domeniul 280—490°C are loc piroliza rășinii propriu-zise, cu o scădere în greutate de 30—35%;

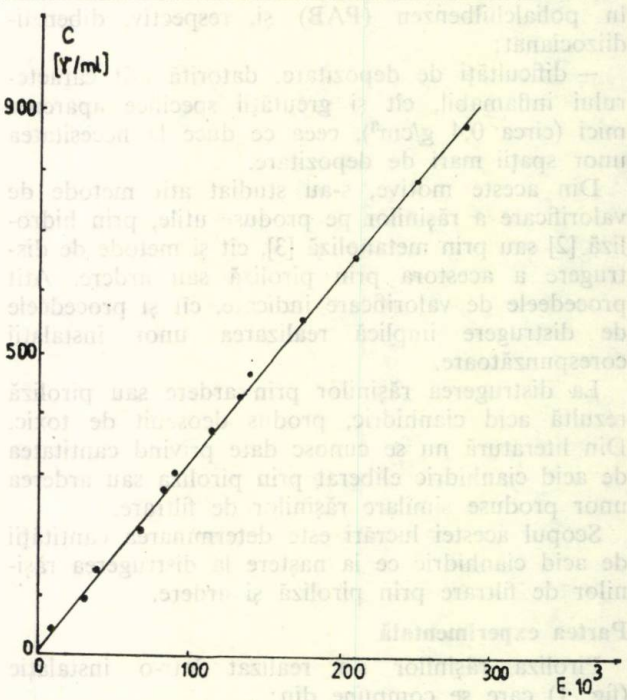


Fig. 3. Curba de etalonare pentru determinarea acidului cianhidric.

— în domeniul 490—900°C pierderea în greutate este relativ mică, în final înregistrîndu-se un conţinut de circa 10% reziduu.

Luînd în considerare aceste informaţii, piroliza răşinilor de filtrare s-a realizat în două variante: cu încălzire pînă la temperatura de 360°C şi cu încălzire pînă la temperatura de 440°C; s-au efectuat cinci încercări de piroliză în probe de 300 g fiecare.

Din analiza produselor de piroliză rezultate pînă la temperatura de 360°C s-a obţinut o cantitate de acid cianhidric de 130 γ/100 g răşină, care, repartizat în cei 4 l gaze de piroliză, conduce la o concentraţie de 3250 γ HCN/100 l gaze de piroliză, respectiv 32,5 mg HCN/m³ gaze.

Prin piroliza aceleiaşi cantităţi de răşină cu încălzire pînă la temperatura de 440°C, în gazele de piroliză s-a găsit o concentraţie de acid cianhdiric de 550 γ HCN/100 g răşină, respectiv 130 mg HCN/m³ gaze.

Se constată din analiza datelor prezentate că, odată cu creşterea temperaturii, se modifică şi concentraţia de acid cianhidric în gazele rezultate în sensul creşterii acesteia, concentraţie ce depăşeşte normele legale de protecţie a muncii admise în R.S.R. [5], de 0,3 mg HCN/m³ gaze.

Lichidele rezultate în timpul pirolizei au aspectul unor gudroane, care, supuse distilării, indică prezenţa polialchilbenzenului în proporţie de 75%. Reziduul solid 28% este greu combustibil şi neinflamabil.

În cazul celui de-al doilea procedeu, arderea răşinilor s-a realizat la o temperatură de 800—900°C.

În urma determinărilor făcute rezultă că prin arderea răşinilor de filtrare se formează o cantitate de acid cianhidric de 2656 γ HCN/100 g răşină.

Considerînd debitul de gaze rezultat practic egal cu debitul de aer introdus, rezultă o concentraţie de acid cianhidric în gaze de 3,312 mg HCN/m³ gaze.

Cantitatea de reziduu rezultat în urma procesului de ardere reprezintă circa 13% faţă de răşina luată în lucru.

Concluzii

1. La descompunerea termică a răşinilor de filtrare prin piroliză s-au pus în evidenţă în gazele rezultate cantităţi de acid cianhidric ce depăşesc normele legale admise de 0,3 mg HCN/m³ gaze şi care cresc odată cu creşterea temperaturii de piroliză.

2. La arderea răşinilor de filtrare, s-au găsit în lichidele absorbante concentraţii mai mari de acid cianhidric decît la piroliză; la debitul de aer introdus (0,8 m³ aer/100 g răşină), se obţin concentraţii de acid cianhidric mai mici decît în cazul pirolizei, dar care depăşesc totuşi de circa 10 ori concentraţiile admise în gaze.

3. Pentru distrugerea răşinilor prin ardere sau piroliză, este necesară purificarea gazelor rezultate de conţinutul lor în acid cianhidric, prin absorbţia acestuia în soluţii de hidroxid de sodiu sau în alte substanţe de neutralizare [6].

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R. 59979, 1975.
2. * * * Brevet R.S.R. 64590, 1976.
3. POPESCU, V., IDRICEANU, S., BEŞTIUC, I., KELEMEN, Z. şi CARACULACU, A. ,,Congresul naţional de chimie, sept. 1981.
4. KOHEN-ABREST, E., ,,Précis de toxicologie", Ed. G. Doint, Paris, 1948, p. 81.
5. * * * Norme departamentale de protecţia muncii, M.I.Ch, 1968, p. 269.
6. * * * Comitetul de stat pentru protecţia muncii, Ministerul Sănătăţii şi Prevederilor Sociale ,,Norme republicane de protecţie a muncii", art. 342, 1966.

Intrat în redacţie: 25.I.1982

recenzii

A. P. TOMILOV, I. V. KIRILIUS. Katodniie sintezî organiceskih preparatov. **Sinteze catodice ale combinaţiilor** organice. Ed. Nauka R.S.S. Kazahă, Alma-Ata, 1982, 144 pag.

Cartea recenzată reprezintă o monografie consacrată sintezelor electrochimice ale combinaţiilor organice. Această tematică este relativ puţin dezbătută în literatura de specialitate, ceea ce accentuează utilitatea lucrării de faţă. Reducerea combinaţiilor organice este o operaţie des întîlnită în practica de laborator, folosindu-se diferiţi agenţi reducători, ca: metale active — sodiu metalic sau zinc-pulbere, sau hidruri ale metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. De multe ori se utilizează hidrogenare catalitică. Aceste metode de reducere, care pot fi considerate clasice, au o serie de dezavantaje: hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase sînt mai greu accesibile, iar folosirea lor, ca şi a metalelor alcaline impune măsuri drastice de protecţia muncii, datorită pericolelor pe care le prezintă; hidrogenarea catalitică necesită instalaţii speciale pentru lucru sub presiune, precum şi încăperi amenajate în mod corespunzător. Prin urmare, înlocuirea metodelor clasice de reducere cu metode electrochimice, adesea mai lesne de realizat, ar putea prezenta avantaje incontestabile. Cartea este împărţită în 12 capitole. Primele 3 capitole sînt consacrate problemelor generale ale reacţiilor de sinteză catodică, iar celelalte capitole se referă la aplicaţiile practice ale acestei metode în sinteza organică.

În capitolul 1, intitulat ,,Problemele generale ale electrolizei", se face o succintă descriere a aspectelor teoretice ale reacţiilor de sinteză catodică, inclusiv modul de calcul al randamentelor. Capitolul 2 conţine informaţii deosebit de utile privind principalele tipuri constructive ale electrolizoarelor de laborator. Aceste informaţii pot servi pentru confecţionarea aparaturii de laborator necesare efectuării sintezelor electrochimice în condiţii relativ uşor de realizat în orice instituţie de cercetare sau de învăţămînt superior. În capitolul 3 autorii se ocupă de tehnica experimentului, fiind descrise sursele de curent continuu, modul de captare a gazelor, caracteristicile şi alegerea materialelor pentru electrozi, precum şi confecţionarea diferitelor tipuri de electrozi, prepararea catalizatorilor şi a principalilor electroliţi utilizaţi.

Următoarele capitole reprezintă o culegere a metodelor de sinteză redactate în modul familiar chimiştilor-organicieni, similar cu redactarea adoptată de cunoscuta colecţie ,,Organic Syntheses". Se descriu în mod amănunţit reactanţii necesari, aparatura şi modul de lucru, precum şi rezultatele obţinute, cu indicarea autorului şi a persoanei care a verificat metoda de sinteză respectivă. Fiecare din aceste capitole este dedicat unui grup de sinteze înrudite, şi anume: reducerea legăturilor multiple, reducerea cetonelor, reducerea nitrililor, reducerea combinaţiilor nitro, reducerea oximelor, electrosinteza combinaţiilor organometalice, reacţii de hidrodimerizare, reacţii de condensare catodică, reacţii de dehalogenare catodică.

Pentru fiecare sinteză se indică şi trimiterile de literatură corespunzătoare. La sfîrşit este inclus şi indexul alfabetic al substanţelor sintetizate.

Cartea poate fi recomandată tuturor specialiştilor din domeniul sintezei organice, care vor găsi în ea atît metode utile şi relativ uşor aplicabile pentru obţinerea unor substanţe interesante, cît şi o ,,sursă de inspiraţie" pentru realizarea unor reacţii de reducere în condiţii puţin obişnuite, dar simplu de înfăptuit.

TAMARA AMBRUŞ

GHEORGHE BEIZADEA
EUGEN ROMAN

Coroziunea galvanică a cuplului cupru—bronz cu aluminiu în medii simulînd condiţiile din sol

C.Z.: 541.138.2:620.193:669.3

Lucrarea conţine date privind coroziunea galvanică a cuplului cupru — bronz cu aluminiu în sol. Prin teste de coroziune şi măsurători electrochimice s-a pus în evidenţă faptul că prin cuplare se produce o creştere nesemnificativă a vitezei de coroziune pentru elementele cuplului.

Data regarding the galvanic corrosion of the copper-bronze couple with aluminium in sol are provided. By corrosion tests and electrochemical measurements the fact was evidenced that, by coupling, an insignificant increase of the corrosion rate of the elements of the couple takes place.

Работа содержит данные по гальванической коррозии пары медь-бронза с алюминием в почве. Коррозионными тестами и электрохимическими измерениями выявлено, что в результате спаривания происходит небольшое увеличение скорости коррозии элементов пары.

Procesul de distrugere a construcţiilor metalice îngropate în sol (în special conducte şi cabluri) provoacă mari pierderi de metal. Cunoaşterea şi combaterea acestui tip de coroziune sînt deosebit de importante sub aspect economic.

Problema corosivităţii solului este deosebit de complexă, procesul de coroziune a metalelor în sol fiind determinat de un mare număr de factori. Se acceptă, în general, că aerarea slabă şi aciditatea ridicată, rezistivitatea mică, conţinutul ridicat în săruri şi umiditatea sînt principalele caracteristici ale solurilor corosive [1—7].

Peste atacul direct al solului asupra metalelor cu care vine în contact, se suprapune coroziunea determinată de formarea pilelor de coroziune. În sol, pilele de coroziune pot lua naştere din motive diverse: metale diferite în contact, acelaşi metal traversînd soluri diferite, acelaşi metal de tipuri diferite (o conductă nouă sudată la una veche). Funcţionarea elementelor locale creşte odată cu scăderea rezistivităţii solului.

Coroziunea galvanică, apărută ca urmare a contactului a două metale diferite într-un mediu electrolitic, duce la dizolvarea preferenţială a metalului mai puţin nobil. Factorii care determină intensitatea coroziunii sînt: diferenţa între potenţialele de coroziune ale metalelor individuale, reacţiile care controlează procesul de coroziune şi, după cum s-a arătat, conductivitatea electrolitului.

Se vor prezenta cîteva date privind comportarea la coroziune a cuplurilor cupru — bronzuri de aluminiu în sol. Cuprul şi bronzurile au o rezistenţă la coroziune remarcabilă la acţiunea solului. Încercările efectuate privind coroziunea fierului, cuprului, plumbului şi zincului în mai multe tipuri de soluri (cu *p*H-uri diferite, cu conţinut variat de săruri şi cu o aerare diferită) au arătat că, dintre cele patru metale studiate, cuprul prezintă cea mai bună rezistenţă [3, 8, 9]. Coroziunea cuprului apare în următoarele condiţii:

— soluri cu conţinut mare de materii organice şi alcaline în care raportul ionilor Cl^- şi CO_3^{2-} la ionul SO_4^{2-} este mare;
— soluri cu conţinut ridicat de sulfuri;
— soluri puternic acide.

Cuprul şi aliajele sale fiind mai nobile decît majoritatea metalelor uzuale de construcţie, intensifică coroziunea fierului, oţelului carbon, aluminiului şi zincului prin cuplare cu acestea. Date asupra coroziunii galvanice apărute la contactul cuprului cu aliaje de cupru sînt destul de puţine. În apă de mare — mediu mult mai corosiv decît solul, aliajele Cu—Sn sînt uşor catodice altor aliaje de cupru (50 mV), iar în cuplul cupru — bronz cu aluminiu, potenţialul aliajului este cu 48 mV mai negativ decît al cuprului. În acelaşi mediu, potenţialul oţelului carbon este de 428 mV, mai negativ decît al cuprului, ceea ce va duce la o intensificare puternică a coroziunii oţelului carbon în urma cuplării.

Partea experimentală

Pentru stabilirea comportării cuplului galvanic cupru — bronz cu aluminiu s-au utilizat următoarele metode:

— compararea gradului de coroziune a probelor cuplate şi necuplate expuse în condiţii identice. Aceste măsurători s-au efectuat prin metoda pierderii în greutate;
— măsurarea potenţialelor metalelor individuale şi a cuplului faţă de un electrod de referinţă;

Ing. GHEORGHE BEIZADEA şi chim. EUGEN ROMAN, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de chimie fizică.

— trasarea curbelor de polarizare a probelor în mediul de testat.

În încercări s-au folosit următoarele materiale metalice: cupru de puritate tehnică şi trei bronzuri cu aluminiu, a căror compoziţie este dată în tabelul 1.

Tabelul 1
COMPOZIŢIA BRONZURILOR STUDIATE

Nr. crt.	Bronz	Compoziţie, %			
		Cu	Al	Sn	Fe
1	Bronz 84	94,61	1,99	2,83	0,40
2	Bronz 92	93,64	2,13	4	0,15
3	Bronz 96	95,95	1,36	2,45	0,14

Eşantioanele de cupru au fost făcute din sîrmă de cupru cu diametrul de 6 mm. Probele din bronz au avut dimensiunile aproximative de $20\times20\times2$ mm. Pentru cuplurile cupru — bronz s-au utilizat eşantioane de bronz de tipul celor indicate în care s-au fixat prin înşurubare piese cilindrice de cupru. S-a asigurat în toate cazurile un raport al suprafeţelor cupru — bronz de 1 : 1.

Înainte de introducerea în mediul corosiv, probele au fost curăţate mecanic prin polizare cu hîrtie metalografică şi degresate în benzen, la fierbere, timp de 5 min.

Încercările au fost efectuate într-o apă sintetică ce conţine ionii Cl^-, SO_4^{2-} şi CO_3^{2-}, raportul dintre componenţi fiind cel din sol (conţinut ioni Cl^-: 75—100 p.p.m.). *p*H-ul apei este apropiat de cel al solului, respectiv 8,5.

Pierderea în greutate a probelor cuplate şi necuplate a fost determinată după un contact cu mediul corosiv de 1000 h. Potenţialul metalelor individuale şi al cuplului s-a măsurat, faţă de un electrod de calomel saturat, cu un voltmetru Rhode-Schwartz (rezistenţă de intrare 5 MΩ). Pentru trasarea curbelor potenţiostatice s-a utilizat un montaj potenţiostatic clasic. Curbele anodice şi catodice au fost ridicate pe electrozi diferiţi după menţinerea în mediu o perioadă de 1000 h.

Rezultate şi discuţii

Vitezele de coroziune pentru cupru şi bronzuri, după menţinerea în mediu corosiv timp de 1000 h, sînt date în tabelul 2. Vitezele de coroziune sînt mici, situate în domeniul $10^{-4} - 10^{-3}$ mm/an, ceea ce indică o stabilitate ridicată în mediul testat. Diferenţele dintre vitezele de coroziune nu sînt semnificative, mai ales că pierderile în greutate mici sînt supuse erorilor de cîntărire.

Tabelul 2
VITEZELE DE COROZIUNE A CUPRULUI ŞI A BRONZURILOR ÎN APĂ SINTETICĂ DUPĂ 1000 ORE

Nr. crt.	Metal	Viteza de coroziune, $g/m^2.h$	Penetraţie, mm/an
1	Cupru	$5,58\cdot10^{-4}$	$5,47\cdot10^{-4}$
2	Bronz 84	$8,57\cdot10^{-4}$	$8,40\ 10^{-4}$
3	Bronz 92	$1,05\cdot10^{-3}$	$1,03\cdot10^{-3}$
4	Bronz 96	$4,73\cdot10^{-4}$	$4,64\cdot10^{-4}$

Tabelul 3
VITEZELE DE COROZIUNE A MATERIALELOR METALICE ÎN CUPLURILE CUPRU-BRONZ

Nr. crt.	Metal	Cuplat cu:	Penetraţie, mm/an
1	Cupru	bronz 84	$4,61\cdot10^{-4}$
		bronz 92	$5,10\cdot10^{-4}$
		bronz 96	$8,63\cdot10^{-4}$
2	Bronz 84	cupru	$8,40\cdot10^{-4}$
3	Bronz 92	cupru	$1,04\cdot10^{-3}$
4	Bronz 96	cupru	$2,53\cdot10^{-4}$

Cuplarea bronzurilor la cupru determină o uşoară creştere a vitezei de coroziune a cuprului pentru bronzul 96 şi scăderi ale vitezei pentru acelaşi metal în celelalte cazuri (tabelul 3). În acelaşi timp, această cuplare produce o accelerare a coroziunii pentru bronzurile 84 şi 92, iar pentru bronzul 96 o scădere a vitezei de coroziune. Trebuie remarcat faptul că, în toate cazurile de creştere a vitezei de coroziune, valorile rezultate sînt mici, materialele metalice rămînînd foarte stabile la acţiunea mediului.

Măsurătorile de potenţial faţă de electrodul saturat de calomel confirmă rezultatele anterioare. Potenţialul se stabilizează după o perioadă de 15—20 zile, ceea ce indică o formare lentă de produse de coroziune pe suprafaţă. Valorile obţinute, în jur de 0 faţă de electrodul saturat de calomel, indică o stabilitate a materialelor metalice în mediul respectiv (tabelul 4).

Tabelul 4
POTENŢIALELE MATERIALELOR METALICE FAŢĂ DE ELECTRODUL SATURAT DE CALOMEL ÎN APĂ SINTETICĂ DUPĂ 1000 ORE

Nr. crt.	Metal	Potenţial, mV	Potenţial cuplu, mV	Dif. potenţial bronz-cupru, mV
1	Cupru	+25	—	—
2	Bronz 84	+10	+15	15
3	Bronz 92	−10	−5	35
4	Bronz 96	+40	+32	15

Diferenţele de potenţial dintre metalele în discuţie (cupru şi bronz) sînt mici, de ordinul a 15—35 mV. Rezultă că, din punctul de vedere al coroziunii galvanice, există un pericol scăzut pentru cuplarea cuprului cu acest tip de bronzuri.

Variaţiile potenţial — timp pentru metalele individuale şi pentru cupluri sînt date în figurile 1—3. În privinţa poziţiei bronzurilor faţă de cupru, două din bronzuri (92 şi 84) sînt anodice faţă de cupru, iar bronzul 96 este catodic. Cuplarea cupru — bronz va duce, deci, la accelerarea coroziunii pentru primele bronzuri şi a cuprului pentru bronzul 96. Această creştere a vitezei de coroziune corespunde rezultatelor testelor de coroziune.

Curbele potenţiostatice prezentate în figurile 4—7 arată că procesul de coroziune atît pentru cupru, cît şi pentru bronzuri este sub control catodic, fapt caracteristic pentru metale în medii de tipul celui testat.

Controlul catodic al procesului de coroziune conduce la o creştere mică a vitezei de coroziune, ca urmare a cuplării pentru metalele mai electro-

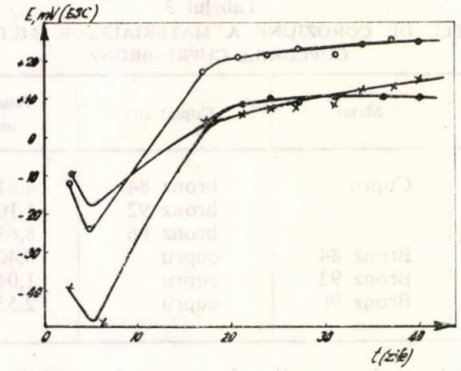


Fig. 1. Variaţia potenţial—timp pentru sistemul bronz 84—cupru:
(.) — bronz; (o) — cupru; (x) — cuplu bronz-cupru.

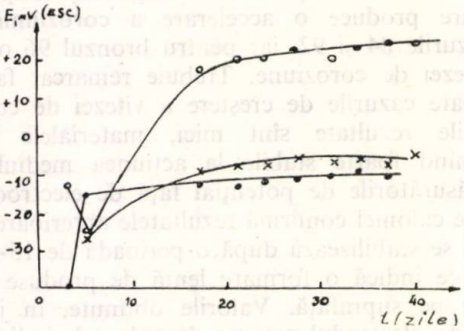


Fig. 2. Variaţia potenţial—timp pentru sistemul bronz 92—cupru:
(.) — bronz; (o) — cupru; (x) — cuplu bronz-cupru.

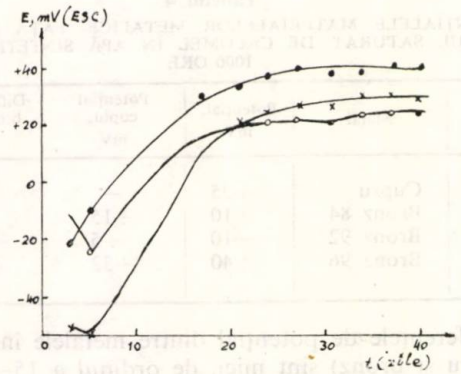


Fig. 3. Variaţia potenţial—timp pentru sistemul bronz 96—cupru:
(.) — bronz; (o) — cupru; (x) — cuplu bronz — cupru.

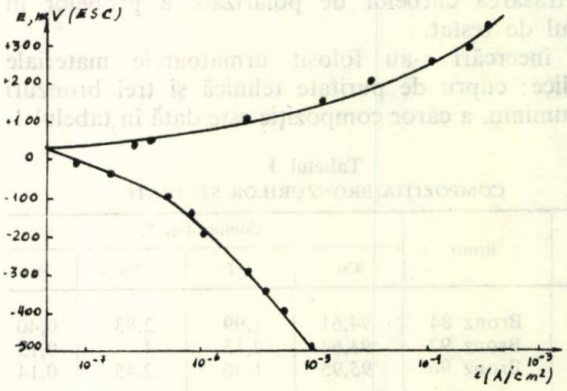


Fig. 4. Curbe potenţiostatice pentru cupru în soluţie apoasă sintetică.

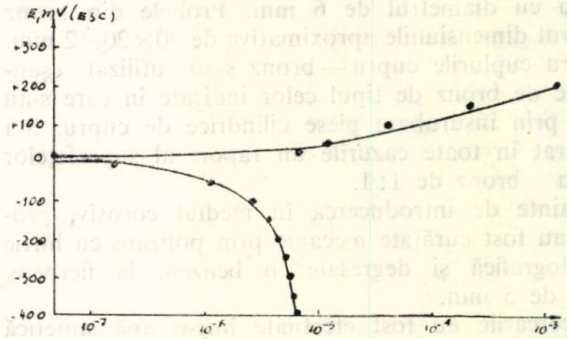


Fig. 5. Curbe potenţiostatice pentru bronz 84 în soluţie apoasă sintetică.

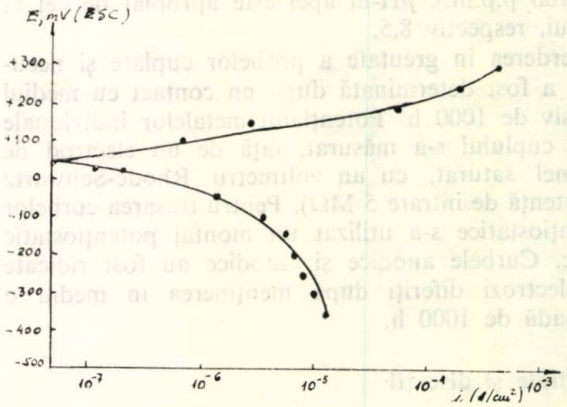


Fig. 6. Curbe potenţiostatice pentru bronz 96 în soluţie apoasă sintetică.

negative, şi la situarea potenţialului cuplului în apropierea celui al metalului anodic.

Concluzii

1. Cuprul şi bronzurile cu aluminiu au o rezistenţă la coroziune remarcabilă în mediul testat.

2. Procesul de coroziune a metalelor testate este controlat catodic, respectiv de reacţia de reducere a oxigenului dizolvat în mediu.

3. Cuplarea cuprului cu bronz determină o creştere nesemnificativă a vitezei de coroziune pentru bronzurile 92 şi 84 şi a cuprului pentru al treilea bronz.

4. Pericolul scăzut al coroziunii galvanice pentru cuplurile cupru — bronz cu aluminiu este confirmat şi de diferenţa mică între potenţialele individuale ale materialelor metalice, respectiv 15—35 mV.

Bibliografie

1. NEGREEV, V. P., Coroziunea utilajului de la exploatările petroliere, Ed. tehnică şi ştiinţifică, Bucureşti, 1951.
2. * * * Protecţia conductelor subterane de ţiţei, produse petroliere şi gaze, Ed. tehnică, Bucureşti, 1952, p. 136.
3. ROMANOFF, M., Underground Corrosion, National Bureau of Standards Circular 579, Issued 1957.
4. PRITULA, V. A., Protecţia împotriva coroziunii conductelor subterane din incinta uzinelor, trad. I.D.T., Bucureşti, 1962.
5. SPELLER, F. N., Corrosion causes and prevention, 3-rd Ed., McGraw — Hill Book Co., New York, 1951.
6. PARKER, M. E., Corrosion by soils, NACE Basic Corrosion Course, Houston, 1971, cap. 6.
7. SCHWARTFEGER, W. J., J. Research NBS, 50, 1954, p. 329.
8. THOMASHOV, N. D., Theory of Corrosion and Protection of Metals, The Mcmillan Company, New York, 1966, p. 408.
9. UHLIG, H. H., Corrosion Handbook, John Willey & Sons, Inc., New York, 1948, p. 1002.

Intrat în redacţie: 18.II.1982.

ELENA HOPÎRTEAN
FIAMMETTA KORMOS
VIRGINIA POPESCU

Electrozi metalici indigeni utilizabili în controlul epurării apelor reziduale de la galvanizări

C.Z.: 669.587:628.543:621.3.032.2

În lucrare se prezintă o variantă de electrod metalic dublu fir (Au—Pt), utilizabil în controlul epurării apelor reziduale de la galvanizări, realizat cu corp din material plastic. Caracteristicile funcționale ale electrodului: sensibilitatea redox (raportul mV/pR, în care pR = — log[ox]/[red]), puterea de rezoluție, repetabilitatea, timpul de răspuns și coeficientul de temperatură, sînt similare cu ale electrodului Ingold. De asemenea, nu există diferențe de comportare între electrodul elaborat și electrodul Ingold, în procesele de îndepărtare a cianurii și cromului (VI) din ape, prin reacții redox.

Double-wire metallic electrode (type Au—Pt), having the electrode body of plastics, useful for the control of cleaning the waste waters from galvanization, is presented. Functional charateristiccs of the electrode, such as: redox sensitivity (mV/pR ratio, where pR = — log [ox]/[red]), resolution power, repetability, response time, temperature coefficient, are similar to those of the Ingold type electrode. There are no differences between this electrode and the Ingold electrode, concerning their behaviour in the redox reactions implied in th-CN^- and Cr(VI) removal from water.

В статье описывается проволочный двойной металлический электрод (Au—Pt), применяемый в контроле очистки сточных вод от гальванизации, сконструированный с пластмассовым корпусом. Рабочие характеристики электрода: чувствительность редокс (соотношение mV/pR, где pR = log[ox]/[red], разрешающая способность, повторяемость, время ответа и температурный коэффициент аналогичны характеристикам электрода Ингольда. Замечено также, что нет разницы в поведении разработанного электрода и электрода Ингольда в процессах удаления цианида и хрома (VI) из вод реакциями редокс.

Apele reziduale de la galvanizări conțin o serie de substanțe cu acțiune toxică asupra organismelor vii, ca: cianură, clor liber, sulfocianură, fluorură, plumb (II), crom (VI), cadmiu (II), fenol etc. La deversare în sistemul de canalizare, conținutul apelor reziduale în aceste substanțe, respectiv ioni, trebuie să fie sub valorile limită admise de legile în vigoare: Cl_2liber: 0,5—1 mg/l; cianură: 0,05—1 mg/l; fluorură: 100 mg/l; crom (VI): 2—4 mg/l; cadmiu (II): 3—6 mg/l; fenol: 100 mg/l [1].

În mare parte controlul analitic al epurării apelor reziduale de la galvanizări se efectuează cu ajutorul electrozilor metalici de platină, aur, argint, cupru [2].

Platina și aurul sînt materiale electrodice deosebit de bune, asigurînd electrodului o inerție chimică maximă față de mediile în care sînt utilizate. Caracteristicile esențiale ale unui material electrodic sînt domeniul de potențiale utilizabil și ușurința cu care se prelucrează.

Domeniul de potențiale utilizabil este limitat de degajarea de hidrogen și oxigen [3] (fig. 1 și tabelul 1).

Din datele redate în tabelul 1 se constată că potențialele limită sînt puternic influențate de natura soluției de bază [4]. În cazul ambilor electrozi domeniul catodic este îngust, dar se lărgește cu creșterea bazicității soluției de bază. Aurul este mai indicat pentru studiul proceselor catodice, decît platina [5]. Supratensiunea hidrogenului pe platină fiind practic ne-

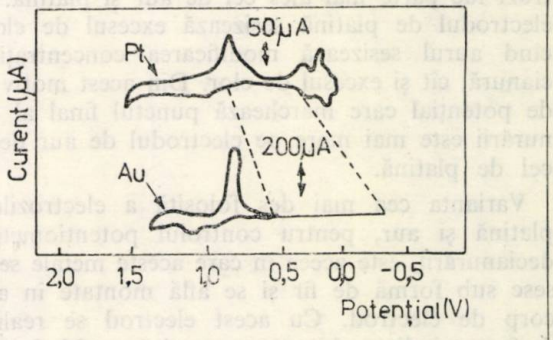


Fig. 1. Curbele curent — potențial pentru electrozii de platină și de aur, obținute în H_2SO_4, 1N.

Dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN și ing. FIAMMETTA KORMOS, Institutul de chimie, Cluj-Napoca.
VIRGINIA POPESCU, Institutul național de metrologie, București

Tabelul 1

POTENȚIALELE-LIMITĂ ALE AURULUI ȘI PLATINEI [2] ÎN DIFERITE SOLUȚII DE BAZĂ

Soluția de bază	Potențialul limită, E, V			
	platină		aur	
	anodic	catodic	anodic	catodic
H_2SO_4 1 N; $pH = 0,6$	0,7	—	0,6	−0,2
$HClO_4$ 0,1 M; $pH = 1$	—	−0,3	0,7	−0,2
Tampon acetat, $pH = 4$	0,9	−0,5	—	−0,8
Tampon fosfat, $pH = 7$	0,94	−0,7	—	−1,19
Tampon borax, $pH = 9$	—	−0,8	—	−1,25
NaOH 0,1 M; $pH = 13$	0,72	−0,9	0,8	−1,28

glijabilă, electrodul nu poate fi utilizat decît în domenii anodice. Funcționarea electrodului de platină în domeniu catodic este deranjată și de fenomenul adsorbției hidrogenului degajat, iar folosirea potențialelor apropiate de potențialul anodic limită duce la oxidarea suprafeței electrodului. În cazul aurului este mai frecvent fenomenul oxidării superficiale [6], dar, hidrogenul se adsoarbe mult mai puțin decît pe platină, deci aurul ar fi un material electrodic mai bun decît platina. Din punctul de vedere al prelucrării însă, aurul prezintă dificultăți mai mari decît platina, mai ales la prindere în sticlă. Folosirea aurului ridică încă o problemă practică și anume aceea că, lipirea aurului la conductorul de cupru poate fi realizată numai cu un aliaj special. Din cauza celor menționate, la ora actuală electrodul de platină este mai frecvent utilizat decît cel de aur [7].

În procesul de epurare a apelor reziduale de la galvanizări, decianurarea se efectuează prin adăugare de hipoclorit de sodiu sau clor gazos. Procesul se poate urmări potențiometric, principial în două variante: cu electrod indicator care urmărește modificarea concentrației de cianură și respectiv, cu electrod care semnalează sfîrșitul decianurării, adică apariția excesului de clor [2, 8]. Din prima grupă fac parte electrozii metalici (Ag, Au, Cu, Ag amalgamat) și electrodul membrană cian-selectiv. Electrozii de argint, argint amalgamat și cupru au dezavantajul că, la apariția excesului de hipoclorit, la suprafața electrodului se formează un strat greu solubil care duce la pasivarea electrodului. Aurul nu prezintă acest fenomen. Din grupa a doua de electrozi fac parte mai ales cei de aur și platină. Deci, electrodul de platină sesizează excesul de clor, pe cînd aurul sesizează modificarea concentrației de cianură, cît și excesul de clor. Din acest motiv saltul de potențial care marchează punctul final al decianurării este mai mare pe electrodul de aur decît pe cel de platină.

Varianta cea mai des folosită a electrozilor de platină și aur, pentru controlul potențiometric al decianurării, este aceea în care aceste metale se folosesc sub formă de fir și se află montate în același corp de electrod. Cu acest electrod se realizează de fapt o indicare bipotențiometrică, astfel: în timpul procesului de decianurare și după punctul de „neutralizare" a cianurii cu hipoclorit, diferența de potențial între electrodul de aur și cel de platină este aproape constantă, iar la punctul de „echivalență" diferența dintre cei doi electrozi este maximă. Acest mod de indicare se bazează pe comportarea redată grafic în figura 2.

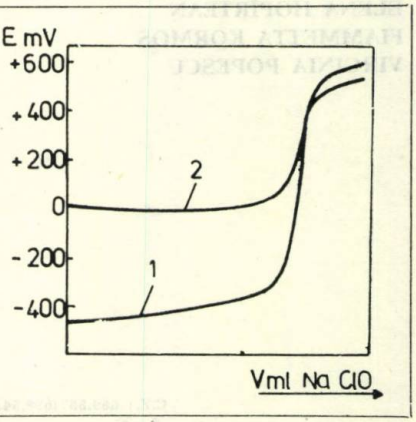


Fig. 2. Comportarea electrozilor de platină și aur în procesul de decianurare: *1* — Au; *2* — Pt.

Decromarea apelor reziduale este o reacție redox obișnuită, care se poate urmări cu electrodul de platină sau de aur, evident, cuplați cu un electrod de referință adecvat. Reducerea cromului hexavalent se face cu bisulfit de sodiu.

În prezenta lucrare se folosește un electrod dublu fir de aur — platină (indigen) și se studiază caracteristicile funcționale și comportarea acestuia în procesul de decianurare și decromare a apelor reziduale.

Partea experimentală

— *Electrodul Au—Pt tip fir.* După o tehnologie proprie s-a realizat electrodul a cărui schiță este principial prezentată în figura 3. Corpul electrodului este din polipropilenă și constă din: modulul electrodului (*1*) în care se află prinse firele de Au și Pt, corpul central al electrodului (*2*) și capacul acestuia (*3*). Prin realizarea corpului de electrod din material plastic se elimină neajunsurile legate de prinderea în sticlă a platinei sau aurului, precum și cele cauzate de apariția fisurilor în timp.

— *Soluții-stoc utilizate:* fericianură de potasiu, 1 M; ferocianură de potasiu, 1 M; sulfat dublu de fier și amoniu, 0,1 M; sulfat fier (II) și amoniu, 0,1 M; clorură de potasiu 1 M; H_2SO_4, 1 M; bicromat de potasiu, 0,1 M; sulfit de sodiu, 0,1 M; cianură de sodiu, 0,1 M; hipoclorit de sodiu, 8%; soluții-tampon de $pH = 4$ și de $pH = 7$. Reactivii utilizați au fost de puritate p.a.

— *Aparatură, măsurători.* S-a utilizat *p*H-metrul MV-85 și termostat U-10. Determinările s-au efectuat la temperatura de $20 \pm 2°C$, sub agitare și s-a utilizat ca electrod de referință electrodul de calomel saturat producție proprie.

Rezultate și discuții

S-a stabilit domeniul liniar de funcționare, verificabil practic, precum și sensibilitatea redox a celor două metale electrodice, Au și Pt, în sistemele redox prezentate în tabelul 2. Soluțiile redox sînt preparate pe un fond de KCl, 1 M.

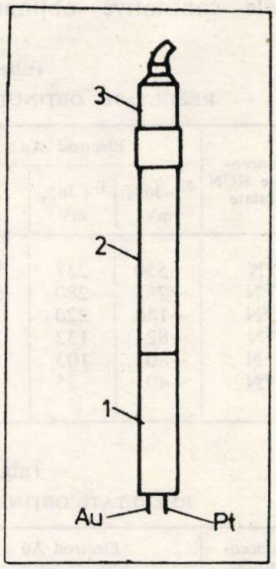


Fig. 3. Electrodul metalic dublu fir (Au — Pt) cu corp din material plastic:
1 — modulul electrodului; *2* — corpul central; *3* — capacul.

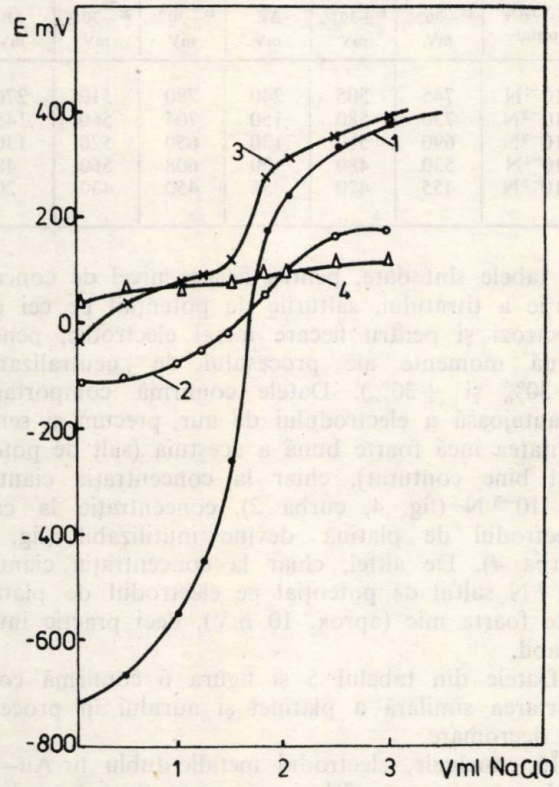


Fig. 4. Curbe de titrare a cianurii cu NaClO:
1 — electrod Au; CN^- 10^{-1}N + NaClO cu 8% clor activ; *2* — electrod Au; CN^- 10^{-4}N + NaClO cu 8.10^{-4}% clor activ; *3* — electrod Pt; CN^- 10^{-1}N + NaClO cu 8% clor activ; *4* — electrod Pt; CN^- 10^{-4}N + NaClO cu 8.10^{-4}% clor activ.

Sensibilitatea teoretică de funcţionare, adică raportul mV/*p*R, se realizează numai în sistemul redox feri/ferocianură de potasiu domeniul liniar fiind între $p\mathrm{R} = 1$ şi $p\mathrm{R} = -2$. Caracteristica metrologică de control al electrodului, definită ca fiind f.e.m. a celulei electrochimice formată din electrodul metalic (firul de aur, respectiv cel de platină) şi electrodul saturat de calomel, are valorile din tabelul 3 şi este în funcţie de sistemul redox care se utilizează.

Tabelul 2

SENSIBILITATEA (RAPORTUL mV/*p*R) ELECTRODULUI METALIC DUBLU FIR Au—Pt

Sistemul redox	pR^*	Raportul mV/*p*R la 20°C	
		aur	platină
ox = $K_3[Fe(CN)_6]$	2	50	45
	1	59	59
	0	58	58
red = $K_4[Fe(CN)_6]$	−1	58	58
	−2		
ox = $FeNH_4(SO_4)_2$	2	25	50
	1	50	55
	0	53	48
red = $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	−1	38	34
	−2		

$$^{-}{}_{p}\mathrm{R} = -\log \frac{[\mathrm{ox}]}{[\mathrm{red}]}$$

Tabelul 3

VALOAREA POTENŢIALULUI REDOX A Au ŞI Pt FAŢĂ DE ELECTRODUL SATURAT DE CALOMEL, ÎN DIFERITE SISTEME REDOX

Sistemul redox	*E*, mV, vs. ESC la 20°C		
	valoarea de referire	valori experimentale	
		Au	Pt
Tampon *p*H = 4 + + chinhidronă	223 ± 5; Catalog Metrohm	223	222
Tampon *p*H = 7 + + chinhidronă	49±5; Catalog Metrohm	50	48
$K_3[Fe(CN)_6]$/ /$K_4[Fe(CN)_6]$; *p*R = 0	240±3; N.I. proprie	238	238
$FeNH_4(SO_4)_2$/ /$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$; *p*R = 0	430±3; T.S. Light 10	433	434

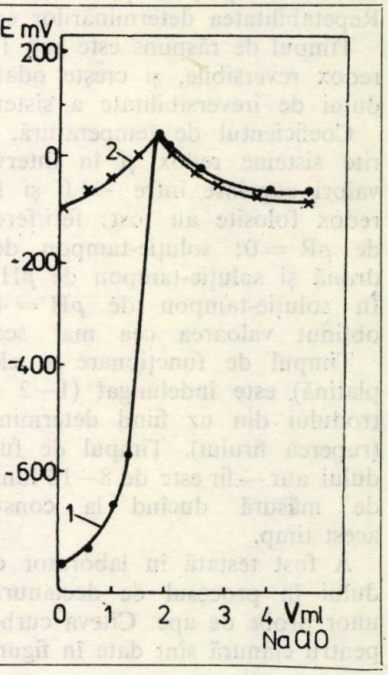


Fig. 5. Curbe de titrare bipotenţiometrică:
1 — CN^- 10^{-1}N + NaClO cu 8% clor activ; *2* — CN^- 10^{-5}N + NaClO cu 8.10^{-4}% clor activ.

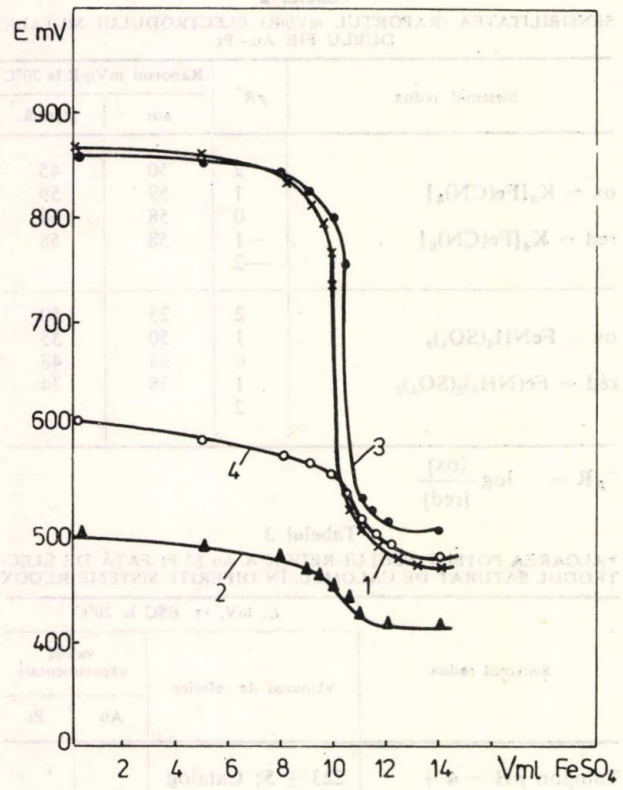


Fig. 6. Curbe de titrare a bicromatului cu sulfat feros:

1 — electrod Au: bicromat 2.10^{-1}N + $FeSO_4$ 1N; *2* — electrod Au: bicromat 2.10^{-5}N + $FeSO_4$ 10^{-1}N; *3* — electrod Pt: bicromat 2.10^{-1}N + $FeSO_4$ 1N; *4* — electrod Pt: bicromat 2.10^{-5}N + $FeSO_4$ 10^{-1}N.

Se recomandă verificarea metrologică a electrodului cu soluţia redox feri/ferocianură de potasiu de pR = 0, şi cu electrolit suport KCl, 1 M, avînd în vedere buna stabilitate a acestei soluţii.

Puterea de rezoluţie, definită ca fiind cea mai mică modificare de pR sesizabilă de către electrod, este de 0,01 pR, atît pentru aur cît şi pentru platină. Repetabilitatea determinărilor este de $\pm$ 2mV.

Timpul de răspuns este sub 1 min pentru sisteme redox reversibile, şi creşte odată cu creşterea gradului de ireversibilitate a sistemului.

Coeficientul de temperatură, determinat în diferite sisteme redox şi în intervalul 20—80°C, are valori cuprinse între —1,0 şi 1,4 mV/°C. Soluţiile redox folosite au fost: feri/ferocianură de potasiu de pR = 0; soluţie-tampon de pH = 4 + chinhidronă şi soluţie-tampon de pH = 7 + chinhidronă. În soluţie-tampon de pH = 4 + chinhidronă s-a obţinut valoarea cea mai scăzută (1,0 mV/°C).

Timpul de funcţionare a electrodului (firul de platină) este îndelungat (1—2 ani), scoaterea electrodului din uz fiind determinată de cauze fizice (ruperea firului). Timpul de funcţionare a electrodului aur — fir este de 8—10 luni, cianura din mediul de măsură ducînd la consumarea aurului în acest timp.

A fost testată în laborator comportarea electrodului în procesul de decianurare şi decromare a unor probe de ape. Cîteva curbe de titrare obţinute pentru cianură sînt date în figurile 4 şi 5 iar pentru bicromat în figura 6. În tabelele 4 şi 5 sînt date rezultatele cantitative obţinute.

Tabelul 4

REZULTATE OBŢINUTE LA DECIANURARE

Concentraţie KCN tratate	Electrod Au			Electrod Pt		
	$E_{-30\%}$, mV	$E_{+30\%}$, mV	ΔE, mV	$E_{-30\%}$, mV	$E_{+30\%}$, mV	ΔE, mV
10^{-1}N	—550	237	787	+60	205	145
10^{-2}N	—285	280	565	70	187	117
10^{-3}N	—140	220	360	—5	83	88
10^{-4}N	—82	132	214	49	75	26
10^{-5}N	—80	103	183	52	60	8
10^{-6}N	—40	—25	15	12	19	7

Tabelul 5

REZULTATE OBŢINUTE LA DECROMARE

Concentraţie $K_2Cr_2O_7$ tratat	Electrod Au			Electrod Pt		
	$E_{-30\%}$, mV	$E_{+30\%}$, mV	ΔE, mV	$E_{-30\%}$, mV	$E_{-30\%}$, mV	ΔE, mV
$2 \cdot 10^{-1}$N	745	505	240	780	510	270
$2 \cdot 10^{-2}$N	730	580	150	705	560	145
$2 \cdot 10^{-3}$N	690	560	130	650	520	130
$2 \cdot 10^{-4}$N	530	480	50	608	560	48
$2 \cdot 10^{-5}$N	455	420	35	450	430	20

În tabele sînt date, pentru fiecare nivel de concentraţie a titratului, salturile de potenţial pe cei doi electrozi şi pentru fiecare metal electrodic, pentru două momente ale procesului de „neutralizare" (—30% şi +30%). Datele confirmă comportarea avantajoasă a electrodului de aur, precum şi sensibilitatea încă foarte bună a acestuia (salt de potenţial bine conturat), chiar la concentraţia cianurii de 10^{-5} N (fig. 4, curba *2*), concentraţie la care electrodul de platină devine inutilizabil (fig. 4, curba *4*). De altfel, chiar la concentraţia cianurii 10^{-4} N saltul de potenţial pe electrodul de platină este foarte mic (aprox. 10 mV), deci practic inutilizabil.

Datele din tabelul 5 şi figura 6 confirmă comportarea similară a platinei şi aurului în procesul de decromare.

În concluzie, electrodul metalic dublu fir Au—Pt elaborat se poate folosi cu succes în procesul de epurare a apelor reziduale de la staţiile de galvanizări (decianurare, decromare).

Bibliografie

1. DEMBECK, H., Galvanotechnik, **60**, 1969, p. 600.
2. WERNER, R., Die Abwässer der Galvanotechnik und Metallindustrie, EUGEN G. LEUZE Verlag, Saulgau-Würte, 1973.
3. ARMSTRONG, N. R., LIN, A. W. C., FUJIHIRA, M., KUWANA, T., Anal. Chem., **48**, 1976, p. 741.
4. LORD, S., ROGERS, L. B., Anal. Chem., **26**, 1954, p. 284.
5. KOLTHOFF, I. M., JORDAN, J., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 4801.
6. BAUMAN, F., SHAIN, I., Anal. Chem., **29**, 1957, p. 303.
7. ADAMS, R. N., Electrochem. of Solid Electrodes, M. Dekker, New York, 1969.
8. WEINER, R., Galvanotechnik, **60**, 1969, p. 609.
9. KARPUNIN, N. Y., Gidrotekh. Sooruzhenii, Inzh. Gidrogeol., **23**, 1970, p. 141; Chem. Abstr., **73**, 1970, 69619; 69620.
10. LIGHT, T. S., Anal. Chem., **44**, 1972, p. 1038.

Intrat în redacţie: 10. III. 1982

VSEVOLOD RADCENCO
ALEXANDRU DOBROVICESCU

Cercetări privind interdependența între ireversibilitatea proceselor funcționale și consumul specific de energie al compresorului cu piston cu două trepte de comprimare. I

C.Z. 621.513:66.012.3

Lucrarea are ca obiect studiul corelației între gradul de perfecțiune termodinamică a proceselor funcționale ale compresorului cu piston cu două trepte, exprimat prin randamentul exergetic și consumul specific de energie necesar pentru producerea unității de volum de aer comprimat. Reducerea pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru se reflectă favorabil în nivelul consumului specific de energie, care scade.

The paper deals with the correlation between the coefficient of thermodynamic perfection of the two stages piston-compressor working processes expressed by the exergetic coefficient and the specific consumption of energy necessary for the production of the volume unity of compressed air.
The reduction of the shares of the losses brought about by the internal and external irreversibility of the working processes is favourable reflected in the specific energy consumption, this one decreasing.

Объектом работы является изучение корреляции между степенью термодинамического совершенства функциональных процессов двухступенчатого поршневого компрессора, выраженной эксергетическим k.n.g. и удельным энергетическим расходом, необходимым для производства объемной единицы сжатого воздуха. Уменьшение потерей из-за внутренней и внешней необратимости радочих процессов приводит к снижению удельного расхода энергии.

Creşterea necesarului de aer comprimat la presiuni de 6—8 bar furnizat de staţiile echipate cu compresoare cu piston cu două trepte de comprimare impune o analiză detaliată de localizare a diferitelor categorii de pierderi cauzate de ireversibilitatea internă şi externă atît în scopul perfecţionării metodelor de proiectare, cît şi în cel al ameliorării condiţiilor de exploatare, ambele scopuri urmărind în ultimă instanţă reducerea consumului specific de energie.

Lucrarea, în prima sa parte, are ca obiect stabilirea unei metodologii originale de calcul a compresorului cu piston cu două trepte de comprimare axată pe analiza exergetică a proceselor care compun diagrama de funcţionare a acestei maşini. În partea a doua a lucrării este prezentat un program de calcul rezolvabil cu ajutorul tehnicii electronice care permite optimizarea acestor procese prin minimizarea pierderilor datorită ireversibilităţii cu referiri la compresorul 2EC5 aflat în fabricaţie la întreprinderea „Timpuri Noi" — Bucureşti.

Diagrama de calcul şi notaţiile utilizate

În figura 1 se prezintă diagrama $p-V$ de calcul al compresorului cu piston cu două trepte de comprimare (fig. 1, a) şi diagrama $T-s$ de schematizare a evoluţiei unui kg de gaz prin cilindrii maşinii compresoare (fig. 1, b). Se remarcă următoarele:

$1-1'$ — laminarea (adiabată) a aerului la trecerea prin supapa de aspiraţie a treptei I în care presiunea scade cu $\Delta p_{a_I} = p_0 - p_{a_I}$ iar entropia creşte cu $\Delta s_{l_{a_I}}$;

$1' - a_I$ — încălzirea izobară a aerului aspirat în cilindrul treptei I ca urmare a aportului de căldură de la pereţii cilindrului şi amestecării cu aerul destins de temperatură T_{d_I};

$a_I - c_I$ — comprimare politropică de exponent $l < n_{c_I} < k$ de la presiunea p_{a_I} la p_{r_I};

$c_I - r_I$ — răcirea izobară a aerului refulat din treapta I prin evacuare de căldură către pereţii cilindrului;

$r_I - \alpha$ — laminarea aerului la trecerea prin supapa de refulare a treptei I însoţită de scăderea presiunii cu $\Delta p_{r_I} = p_{r_I} - p_i$ şi creşterea entropiei cu $\Delta s_{l_{r_I}}$;

$\alpha - i$ — răcirea izobară a aerului în răcitorul intermediar în care temperatura scade cu $\Delta T_i = T_{r_I} - T_i$;

$i - 1_{II}$ — laminare echivalentă cu pierderile de presiune la trecerea aerului prin răcitorul intermediar $\Delta p_{RI} = p_i - p_{2_I}$, însoţită de creşterea entropiei cu $\Delta s_{l_{RI}}$;

Prof. dr. ing. VSEVOLOD RADCENCO şi ing. ALEXANDRU DOBROVICESCU, Institutul politehnic — Bucureşti. Facultatea de mecanică.

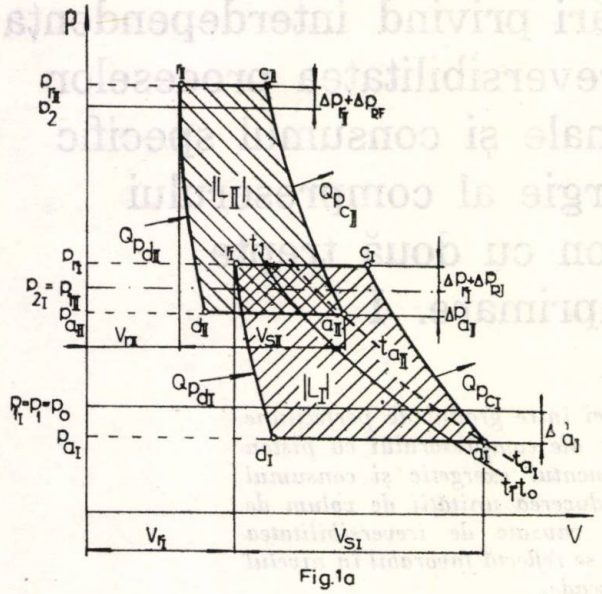


Fig. 1 a. Diagrama $p-V$ de calcul al compresorului cu piston cu 2 trepte de comprimare.

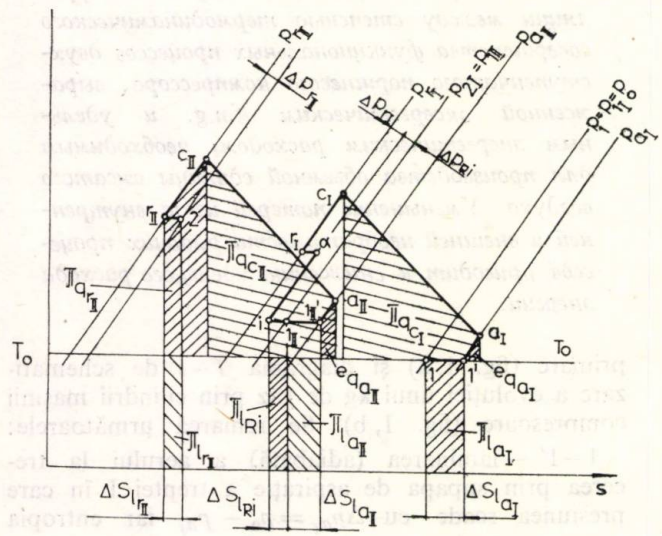


Fig. 1 b. Diagrama $T-s$ de schematizare a evoluției unui kg de gaz prin cilindri mașinii compresoare.

$1_{II}-1'_{II}$ — laminarea aerului la trecerea prin supapa de aspirație a treptei a *II*-a în care presiunea scade cu $\Delta p_{a_{II}} = p_{1_{II}} - p_{a_{II}}$ iar entropia crește cu $\Delta s_{l_{a_{II}}}$;

$1'_{II}-a_{II}$ — încălzirea izobară a aerului aspirat în cilindrul treptei a *II*-a ca urmare a aportului de căldură de la pereții cilindrului și amestecării cu aerul destins de temperatură $T_{d_{II}}$;

$a_{II}-c_{II}$ — comprimare politropică de exponent $l < n_{c_{II}} < k$ de la presiunea $p_{a_{II}}$ la $p_{r_{II}}$;

$c_{II}-r_{II}$ — răcirea izobară a aerului refulat din treapta a *II-a* prin evacuare de căldură către pereții cilindrului;

$r_{II}-2$ — laminarea aerului la trecerea prin supapa de refulare a treptei a *II*-a însoțită de scăderea presiunii cu $\Delta p_{r_{II}} = p_{r_{II}} - p_2$ și creșterea entropiei cu $\Delta s_{l_{r_{II}}}$.

Notațiile utilizate în studiu sînt următoarele:

$V_{S_I} = \frac{\pi D_I^2}{4} S$, $V_{S_{II}} = \frac{\pi D_{II}^2}{4} S$ — volumele descrise de pistoane în cilindrii celor două trepte de diametre D_I și D_{II} în cursa S;

$\sigma_I = \frac{V_{r_I}}{V_{s_I}}$, $\sigma_{II} = \frac{V_{r_{II}}}{V_{s_{II}}}$ — coeficienții spațiilor moarte ale celor două trepte;

$\psi_{a_I} = \frac{\Delta p_{a_I}}{p_0}$, $\psi a_{II} = \frac{\Delta p_{a_{II}}}{p_{1_{II}}}$ — coeficienții scăderilor relative de presiune la trecerea aerului prin supapele de aspirație ale celor două trepte;

$\psi_{r_I} = \frac{\Delta p_{r_I} + \Delta p_{RI}}{p_{r_I}}$, $\psi_{r_{II}} = \frac{\Delta p_{r_{II}}}{p_{r_{II}}}$ — coeficienții scăderilor relative de presiune la trecerea aerului prin supapa de refulare a treptei *I* și răcitorul intermediar, respectiv, prin supapa de refulare a treptei a doua;

φ_{a_I}, $\varphi_{a_{II}}$ — coeficienți supraunitari care țin seama de încălzirea aerului în procesele de aspirație din cele două trepte;

$\varphi_{r_I} = \frac{T_{c_I}}{T_{r_I}}$, $\varphi_{r_{II}} = \frac{T_{c_{II}}}{T_{r_{II}}}$ — coeficienți supraunitari care țin seama de răcirea aerului în procesele de refulare din cele două trepte;

λ_I, λ_{II} — coeficienții de debit ai celor două trepte;

λ_{e_I}, $\lambda_{e_{II}}$ — coeficienții parțiali de debit care țin seama de pierderile prin neetanșeități;

$W_{pm} = \frac{S \cdot n_r}{30}$ — viteza medie a pistoanelor în cele două trepte de comprimare la turația $n_r \left[\frac{\text{rot}}{\text{min}}\right]$;

$H_I = \frac{p_{2_I}}{p_0}$, $H_{II} = \frac{p_{2_{II}}}{p_{1_{II}}}$ — rapoartele de creștere a presiunii realizate de treptele de comprimare;

$\delta = \frac{H_{II}}{H_I}$ — raportul creșterilor de presiune în cele două trepte de comprimare;

$H = \frac{p_2}{p_0}$ — raportul de creștere a presiunii realizat de compresor;

η_{m_I}, $\eta_{m_{II}}$, η_m — randamentele mecanice ale treptelor de comprimare, respectiv al compresorului;

η_{E_i}, η_{E_a} — randamentele exergetice indicat și, respectiv, la arbore al compresorului;

$\dot{V}_N$ — debitul de aer livrat de compresor în condiții normale p_N, T_N;

P_i, P_a — puterea indicată și, respectiv, puterea necesară la arborele compresorului;

$\frac{P_a}{60\dot{V}_N}\left[\frac{\text{kWh}}{\text{m}_N^3}\right]$ consumul specific de energie necesară pentru producerea unui m_N^3 de aer comprimat.

Relaţiile principale ale programului de calcul

Se stabileşte iniţial relaţia între diametrele celor două trepte de comprimare pentru un anumit grad de răcire intermediară. Pentru aceasta se exprimă raportul între cantitatea de gaz refulată şi cea aspirată de către compresor la fiecare rotaţie a arborelui cotit:

$$\frac{m_{ref_{II}}}{m_{as_I}} = \lambda_{e_I} \cdot \lambda_{e_{II}} \tag{1}$$

Deoarece $m_{ref_I} = \lambda_{e_I} \cdot m_{as_I}$ rezultă că $m_{ref_{II}} = \lambda_{e_{II}} \cdot m_{ref_I}$. Se ţine seama că $m_{ref_I} = \lambda_I \cdot m_{V_{s_I}}$ şi $m_{ref_{II}} = \lambda_{II} \cdot m_{V_{s_{II}}}$ astfel încît:

$$\frac{m_{V_{s_{II}}}}{m_{V_{s_I}}} = \lambda_{e_{II}} \frac{\lambda_I}{\lambda_{II}} \tag{2}$$

în care:

$$m_{V_{s_I}} = \frac{p_0 V_{s_I}}{RT_0}, \; m_{V_{s_{II}}} = \frac{p_{1II} V_{s_{II}}}{RT_i} \tag{3}$$

reprezintă cantităţile de aer care ar putea pătrunde în volumele descrise de pistoanele celor două trepte de comprimare în condiţiile de presiune şi temperatură din amontele acestora. În consecinţă:

$$\frac{V_{s_{II}}}{V_{s_I}} = \lambda_{e_{II}} \frac{\lambda_I}{\lambda_{II}} \cdot \frac{p_0}{p_{1II}} \cdot \frac{T_i}{T_0} \tag{4}$$

Cursele celor două pistoane fiind identice ultima relaţie devine:

$$\frac{D_{II}}{D_I} = \sqrt{\lambda_{eII} \frac{\lambda_I}{\lambda_{II}} \cdot \frac{T_i/T_0}{H_I}} \tag{5}$$

în care:

$$T_i = T_{r_I} - \Delta T_i \tag{6}$$

iar,

$$T_{r_I} = T_{a_I} \frac{(H_I/\Psi_I)^{\frac{n_{c_I}-1}{n_{c_I}}}}{\varphi_{r_I}} \tag{7}$$

unde:

$$\Psi_I = (1 - \Psi_{a_I})(1 - \Psi_{r_I}) \tag{8}$$

reprezintă coeficientul global al pierderilor de presiune ale primei trepte.

Întrucît [2]:

$$T_{a_I} = T_0 \varphi_{a_I} \frac{1 - \sigma_I \left[\varphi_{r_I} \left(\frac{H_I}{\Psi_I} \right)^{\frac{1}{n_{c_I}}} - 1 \right]}{1 - \sigma_I \left[\varphi_{a_I} \left(\frac{H_I}{\Psi_I} \right)^{\frac{1}{n_{d_I}}} - 1 \right]} \tag{9}$$

$$\lambda_I = \lambda_{e_I} \frac{1 - \Psi_{a_I}}{\varphi_{a_I}} \left\{ 1 - \sigma_I \left[\varphi_{a_I} \left(\frac{H_I}{\Psi_I} \right)^{\frac{1}{n_{d_I}}} - 1 \right] \right\} \tag{10}$$

$$\lambda_{II} = \lambda_{e_{II}} \frac{1 - \Psi_{a_{II}}}{\varphi_{a_{II}}} \left\{ 1 - \sigma_{II} \left[\varphi_{a_{II}} \left(\frac{H_{II}}{\Psi_{II}} \right)^{\frac{1}{n_{d_{II}}}} - 1 \right] \right\} \tag{11}$$

în care:

$$\Psi_{II} = (1 - \Psi_{a_{II}})(1 - \Psi_{r_{II}}) \tag{12}$$

reprezintă coeficientul global al pierderilor de presiune pentru treapta a doua iar:

$$H_{II} = \frac{H}{H_I} \tag{13}$$

se ajunge la concluzia că relaţia (5) capătă forma funcţională:

$$\frac{D_{II}}{D_I} = f(H_I) \tag{14}$$

pentru un raport H dat şi un ΔT_i impus.

Pentru un compresor construit (D_I şi D_{II} cunoscute) ultima relaţie permite determinarea lui H_I după care se calculează toate celelalte mărimi care definesc diagrama de calcul a compresorului cu două trepte.

În continuare se mai precizează:

— debitul volumic de aer refulat redus la condiţiile atmosferice p_0 şi T_0:

$$\dot{V}_0 = \lambda_{e_{II}} \lambda_I V_{s_I} \cdot n_r \left[\frac{\text{m}^3}{\text{min}} \right] \tag{15}$$

— puterea indicată a compresorului:

$$P_i = \frac{|l_{c_I}| + \lambda_{e_I} |l_{c_{II}}|}{\lambda_{e_I} \lambda_{e_{II}}} \rho_0 \frac{V_0}{60} \; [\text{kW}]; \quad \rho_0 = \frac{p_0}{RT_0} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \tag{16}$$

în care:

$$\left.\begin{aligned} |l_{c_I}| &= \frac{n_{c_I}}{n_{c_I} - 1} RT_{a_I} \left[\left(\frac{H_I}{\Psi_I} \right)^{\frac{n_{c_I}-1}{n_{c_I}}} - 1 \right] \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \\ |l_{c_{II}}| &= \frac{n_{c_{II}}}{n_{c_{II}} - 1} RT_{a_{II}} \left[\left(\frac{H_{II}}{\Psi_{II}} \right)^{\frac{n_{c_{II}}-1}{n_{c_{II}}}} - 1 \right] \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

reprezintă consumurile de lucru mecanic tehnic specific de comprimare a aerului în cele două trepte;

— puterea de antrenare la arbore a compresorului:

$$P_a = \frac{P_i}{\eta_m}; \quad \eta_m = \frac{2}{\frac{1}{\eta_{m_I}} + \frac{1}{\eta_{m_{II}}}} \tag{18}$$

unde: η_m a fost determinat pe baza presiunilor medii de frecare în cele două trepte calculabile cu ajutorul relaţiilor:

$$p_{f_I} = 0{,}085 + 0{,}03 \cdot Wpm, \; p_{f_{II}} = 0{,}08 + 0{,}03 \cdot Wpm \tag{19}$$

Pentru aprecierea gradului de perfecţiune a proceselor funcţionale ale compresorului cu două trepte se recurge la bilanţul exergetic al pierderilor cauzate

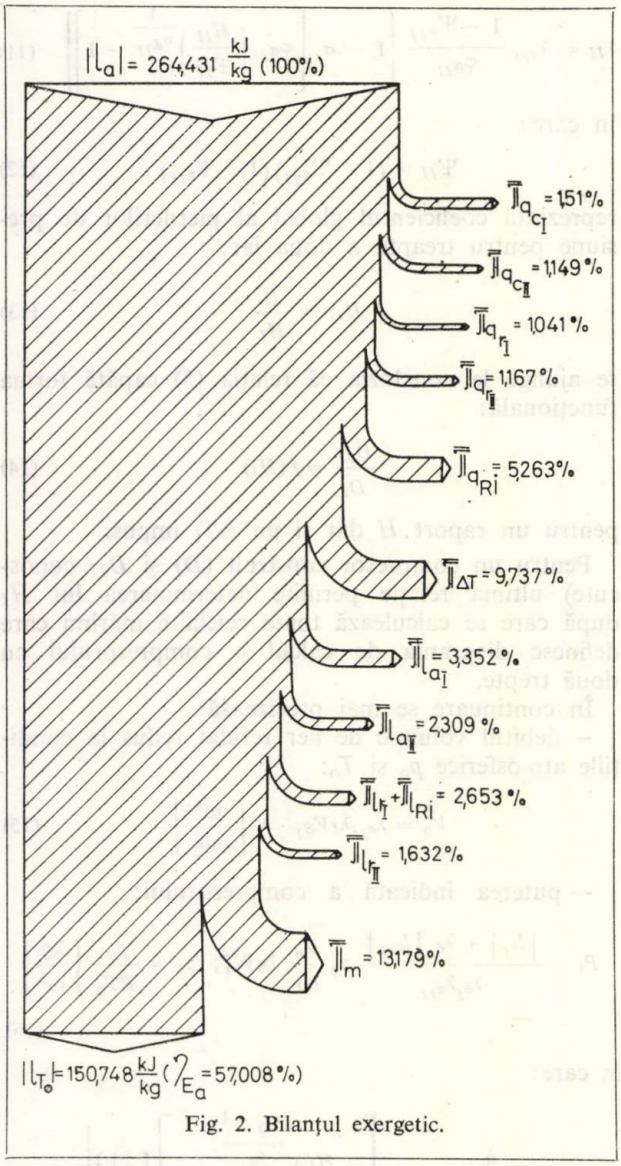


Fig. 2. Bilanţul exergetic.

de ireversibilitatea internă şi externă a acestor procese scris sub forma [2]:

$$|l_a| = |l_i| + \pi_m = |l_{T_0}| + \Sigma\pi_q + \Sigma\pi_l + \pi_{\Delta T} + \pi_m \qquad (20)$$

în care:

l_i, l_a reprezintă lucrul mecanic tehnic specific indicat şi, respectiv, efectiv (la arbore) consumat pentru comprimarea aerului;

$$|l_{T_0}| = RT_0 lnH^- \qquad (21)$$

lucrul mecanic izotermic specific de comprimare a aerului la temperatura T_0;

$$\Sigma\pi_q = \pi_{qc_I} + \pi_{qc_{II}} + \pi_{qr_I} + \pi_{qRI} + \pi_{qr_{II}} \qquad (22)$$

suma pierderilor de exergie cu căldura evacuată în procesele de comprimare şi refulare ale celor două trepte, precum şi în răcitorul intermediar;

$$\Sigma\pi_l = \pi_{l_{a_I}} + \pi_{l_{a_{II}}} + \pi_{l_{r_I}} + \pi_{l_{RI}} + \pi_{l_{r_{II}}} \qquad (23)$$

suma pierderilor de exergie datorită laminării aerului în supapele de aspiraţie şi refulare ale celor două trepte, precum şi datorită rezistenţei hidraulice a răcitorului intermediar;

$\pi_{\Delta T}$ — pierderea cu componenta termică a exergiei aerului refulat din compresor;

π_m — pierderi mecanice de exergie datorită frecărilor.

Metoda de determinare a pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor funcţionale ale unei trepte de compresor a fost prezentată într-o lucrare anterioară [1].

Pe această bază se defineşte randamentul exergetic (izotermic) indicat şi, respectiv, efectiv (la arbore) al compresorului cu două trepte:

$$\eta_{E_a} = \frac{|l_{T_0}|}{|l_a|} = \frac{|l_{T_0}|}{|l_i|} \cdot \frac{|l_i|}{|l_a|} = \eta_{E_i} \cdot \eta_m =$$

$$= 1 - \frac{\Sigma\pi_j}{|l_a|} = 1 - \Sigma\bar{\pi}_j \qquad (24)$$

Pentru determinarea consumului specific de energie se observă că relaţiile (18) şi (16) pot fi scrise sub forma:

$$\frac{P_a}{60\dot{V}_0} = \frac{1}{3600}\rho_0|l_a| = \frac{1}{3600}\rho_0\frac{|l_i|}{\eta_m} =$$

$$= \frac{1}{3600}\rho_0\frac{|l_{T_0}|}{\eta_{E_i}\eta_m} = \frac{1}{3600}\rho_0\frac{|l_{T_0}|}{\eta_{E_a}} = \frac{1}{3600}\cdot\frac{p_0}{RT_0}\times$$

$$\times\frac{RT_0\ln H}{\eta_{E_a}} = \frac{1}{3600}p_0\frac{\ln H}{\eta_{E_a}}\left[\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}\right] \qquad (25)$$

Ultima relaţie demonstrează că pentru un H dat, consumul specific de energie al compresorului este invers proporţional cu randamentul exergetic la arbore astfel că, observînd şi relaţia (24), rezultă:

$$\frac{P_a}{60\,\dot{V}_0} = \frac{1}{3600}p_0\frac{\ln H}{1-\sum_{j=1}^{12}\bar{\pi}_j} \qquad (26)$$

unde $\bar{\pi}_j = \frac{\pi_j}{|l_a|}$ reprezintă ponderea unei pierderi oarecare cauzate de ireversibilitate în consumul de lucru mecanic la arborele compresorului.

Întrucît $\dot{V}_0 = \dot{V}_N\frac{p_N}{p_0}\cdot\frac{T_0}{T_N}$ relaţia (26) permite determinarea consumului specific de energie raportat la m^3_N de aer:

$$\frac{P_a}{60\,\dot{V}_N} = \frac{1}{3600}p_N\frac{T_0}{T_N}\frac{\ln H}{\eta_{E_a}}\left[\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3_N}\right] \qquad (27)$$

Din analiza efectuată a rezultat, ca şi în cazul altor maşini şi instalaţii termice şi frigorifice, interdependenţa care există între pierderile provocate de ireversibilitatea internă şi externă a proceselor funcţionale ale compresorului cu piston luate în considerare prin randamentul exergetic şi indicii de economicitate ai acestuia în rîndul cărora un rol important îl joacă consumul de energie necesară pentru producerea unităţii de volum, în condiţii date, de gaz comprimat.

Bilanţul exergetic al electrocompresorului cu piston cu două trepte de comprimare 2EC5

Acest bilanţ a fost ridicat ştiind că dimensiunile principale ale compresorului sînt următoarele: $D_I = 215$ mm $D_{II} = 130$ mm, $S = 110$ mm turaţia

de antrenare fiind $n_r = 1500 \frac{\text{rot.}}{\text{min.}}$; aerul este aspirat de compresor la $p_0 = 1$ bar şi $T_0 = 293$ K. Au fost alese următoarele valori pentru parametrii constructivi şi funcţionali caracteristici:

$\sigma_I = 5\%$, $\sigma_{II} = 6\%$, $\Psi_{a_I} = 10\%$, $\Psi_{a_{II}} = 7\%$; $\Psi_{r_I} = 8\%$, $\Psi_{r_{II}} = 5\%$, $\varphi_{a_I} = 1{,}05$, $\varphi_{a_{II}} = 1{,}04$, $\varphi_{r_I} = 1{,}03$, $\varphi_{r_{II}} = 1{,}02$,

$k = 1{,}4$, $n_{c_I} = 1{,}32$, $n_{c_{II}} = 1{,}34$, $n_{d_I} = 1{,}27$, $n_{d_{II}} = 1{,}29$, $\lambda_{e_I} = 0{,}99$, $\lambda_{e_{II}} = 0{,}98$; $\Delta t_i = 60$ grd iar $p_2 = 6$ bar.

Pe baza acestor date a fost întocmit bilanţul exergetic arătat în figura 2.

Se remarcă următoarele:

— lucrul mecanic specific consumat la arborele compresorului este $|l_a| = 264{,}431$ kJ/kg ceea ce presupune, în condiţiile unui debit $\dot{V}_N = 4{,}146$ m^3_N/min, o putere la arbore $P_a = 24{,}246$ kW; ca urmare, consumul specific de energie al compresorului se situează la nivelul a 0,097 kWh/m^3_N aer comprimat;

— ponderea pierderilor cu exergia căldurii cedate în procesele de comprimare se ridică la $\Sigma\bar{\pi}_{q_c} = \bar{\pi}_{q_{c_I}} + \bar{\pi}_{q_{c_{II}}} = 1{,}51 + 1{,}149 = 2{,}659\%$;

— ponderea pierderilor cu exergia căldurii cedate în procesele de refulare este $\Sigma\bar{\pi}_{q_r} = \bar{\pi}_{q_{r_I}} + \bar{\pi}_{q_{r_{II}}} = 1{,}041 + 1{,}167 = 2{,}208\%$;

— ponderea pierderii cu exergia căldurii cedate în răcitorul intermediar este $\bar{\pi}_{q_{RI}} = 5{,}263\%$ iar cea cu componenta termică a exergiei aerului refulat se ridică la $\bar{\pi}_{\Delta T} = 9{,}737\%$;

— ponderea pierderilor de exergie cauzate de supapele de aspiraţie ale celor două trepte este

$$\Sigma\bar{\pi}_{l_a} = \bar{\pi}_{l_{a_I}} + \bar{\pi}_{l_{a_{II}}} = 3{,}352 + 2{,}309 = 5{,}661\%;$$

— ponderea pierderilor de exergie determinate de supapele de refulare şi răcitorul intermediar este:

$$\Sigma\bar{\pi}_{l_{r,RI}} = (\bar{\pi}_{l_{r_I}} + \bar{\pi}_{l_{RI}}) + \pi_{l_{r_{II}}} = 2{,}653 + 1{,}632 = 4{,}285\%;$$

— ponderea pierderilor mecanice este $\bar{\pi}_m = 13{,}179\%$;

— observînd că lucrul mecanic izotermic de comprimare la T_0 este $|l_{T_0}| = 150{,}748$ kJ/kg se ajunge la concluzia că randamentul exergetic la arbore are valoarea $\eta_{E_a} = 57{,}008\%$; deoarece $\eta_m = 86{,}8\%$ rezultă că randamentul exergetic indicat este $\eta_{E_I} = 65{,}67\%$.

Concluzii

În lucrare este dezvoltată problema corelaţiei între gradul de perfecţiune termodinamică a proceselor funcţionale ale compresorului cu piston cu două trepte de comprimare exprimat prin randamentul exergetic (izotermic) indicat şi, respectiv, la arbore şi consumul specific de energie necesară pentru producerea unităţii de volum de aer comprimat. A rezultat că, pentru un raport de creştere a presiunii dat, consumul specific de energie este invers proporţional cu randamentul exergetic. Reducerea ponderilor pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă şi externă a proceselor funcţionale se reflectă favorabil în consumul specific de energie acesta reducîndu-se. Este pusă la dispoziţia proiectanţilor şi cercetătorilor din domeniul compresoarelor cu piston o metodologie originală de studiu şi apreciere a economicităţii acestor maşini.

Bibliografie

1. RADCENCO, V. Rev. Chim. 27, nr. 12, 1976, p. 1070.
2. RADCENCO, V.. Criterii de optimizare a proceselor termice, Ed. tehnică, 1977.
3. DĂNESCU, A., RADCENCO, V., DOBROVICESCU, A. „Cercetări privind optimizarea proceselor funcţionale ale compresorului cu piston cu două trepte, Bul. I. P. Bucureşti, XLIII, nr. 4, 1981.

Intrat în redacţie: 10. V. 1982

cronică

Tîrgul de primăvară de la Leipzig

Sub moto-ul „Pentru un comerţ mondial neîngrădit şi progres tehnic", în perioada 13—19 martie 1983, s-a desfăşurat la Leipzig ediţia de primăvară a tîrgului internaţional, la care a participat un mare număr de firme, întreprinderi industriale şi organizaţii de comerţ exterior şi vizitatori din ţări ale lumii situate pe toate continentele. Principalele sectoare ale expoziţiei au oferit prilejul unei largi prezentări a celor mai recente realizări din 24 ramuri tehnice şi 18 ramuri ale industriei bunurilor de consum.

Ediţia din 1983 a Tîrgului de primăvară de la Leipzig a înregistrat o bogată participare a tuturor ţărilor socialiste, în expoziţii colective şi pe sectoare.

România a fost prezentă la tîrg cu produse ale industriei chimice, electrotehnice şi electronice, construcţiilor de maşini şi maşini-unelte, calculatoare, centrale telefonice, tractoare, instalaţii de foraj, strunguri, maşini de frezat, prese etc. Pavilionul românesc a fost vizitat de tovarăşul Erich Honecker, secretar general al C.C al P.S.U.G., preşedintele Consiliului de Stat al R. D. Germane, care a dat o înaltă apreciere relaţiilor dintre cele două ţări, arătînd că în domeniul economic există toate condiţiile pentru creşterea volumului de schimburi, printr-o adîncire şi mai mare a specializării şi cooperării în producţie, ambele economii naţionale dispunînd de potenţialul necesar. Tovarăşul Erich Honecker şi-a exprimat convingerea fermă că programele de dezvoltare a relaţiilor pe multiple planuri dintre România şi R.D.G., stabilite cu ocazia întîlnirilor cu tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretar general al Partidului Comunist Român, preşedintele Republicii Socialiste România, vor fi traduse în viaţă, spre binele şi fericirea ambelor popoare.

C.S.

recenzie

* * * EUROANALYSIS IV. **Reviews on Analytical Chemistry**. Editor L. Niinistö, Akadémiai Kiadó, Budapesta, Association on Finnish Chemical Societies, Helsinki, Budapesta 1982.

Volumul apărut în editura Akadémiai Kiadö din Budapesta cuprinde conferinţele plenare şi plenarele pe secţii prezentate la conferinţa Euroanalysis IV, care a avut loc la Helsinki/Espoo între 23 şi 28 august 1981.

Conferinţele de tip Euroanalysis sînt manifestări ştiinţifice trienale organizate de Federaţia societăţilor chimice europene (FECS) şi realizate de gruparea de lucru de chimie analitică a acestei federaţii. Aceste conferinţe se bucură de un mare succes şi asigură pe plan european o stimulare în domeniul chimiei analitice şi al analizei chimice.

Astfel de conferinţe au mai fost organizate în 1972, la Heidelberg, în 1975, la Budapesta, în 1978, la Dublin, iar în 1984 va fi organizată o asemenea conferinţă la Cracovia.

În cadrul conferinţei de la Helsinki a fost prezentat, în afară de plenare, un număr mare de comunicări pe secţii şi sub formă de poster. În cele ce urmează ne vom referi numai la conferinţele plenare şi la plenarele pe secţii, care, de altfel, constituie obiectul acestui volum.

Un deosebit interes l-au prezentat conferinţele plenare ţinute în ziua deschiderii conferinţei. Astfel, prof. Laitinen de la Universitatea din Florida, Gainesville, a prezentat prima plenară cu titlul „Dezvoltarea chimiei analitice ca disciplină ştiinţifică", în care a făcut un scurt istoric al etapelor parcurse de această disciplină pînă în prezent, cînd este recunoscută unanim ca o disciplină ştiinţifică de bază.

Plenara prezentată de profesorul Mäkitie, de la Universitatea din Helsinki, s-a referit la contribuţia lui Johan Gadolin la dezvoltarea chimiei analitice. Johan Gadolin (1760—1852) a fost profesor de chimie la Universitatea din Turku (Åbo) şi a adus o contribuţie deosebită la studiul chimiei lantanidelor; de altfel acest lucru este recunoscut prin denumirea uneia dintre lantanide, şi anume gadoliniu.

Deosebit de interesantă este plenara prezentată de dr. Egan de la Laboratorul guvernamental de chimie din Londra, referitoare la chimia analitică, analist şi societate, în care se evidenţiază rolul analizei chimice în controlul de calitate.

O plenară cu un caracter, de asemenea, general a fost prezentată de dr. Pfannhauser de la Institutul de cercetări de chimie alimentară din Viena şi care se referă la responsabilitatea chimistului analist. Conferinţa foloseşte pentru argumentare date concrete obţinute la analiza produselor alimentare, ca, de exemplu, analiza de mercur şi seleniu sau de hidrocarburi aromatice policiclice conţinute în alimente.

Un deosebit interes l-au prezentat şi o serie de plenare cu caracter mai restrîns, referitoare la unele metode fizice de analiză de mare competitivitate şi performanţă.

Trebuie menţionate în acest sens lucrările: „Noi dezvoltări şi tendinţe actuale în spectrometria de masă cu scînteie", prezentată de G. Ramendik de la Institutul „Vernadski" din Moscova. Această tehnică s-a impus datorită posibilităţilor de aplicare în analiza urmelor, în mod deosebit, în materiale de foarte înaltă puritate; „Tendinţe şi dezvoltări în spectrometria de masă cu ioni secundari „pentru microanaliză" prezentată de dr. A. Lodding de la Universitatea Chalmers, din Güeborg, Suedia. Această lucrare se referă la una dintre cele mai sensibile tehnici de analiză a suprafeţelor SIMS, „Spectrometria de masă anorganică pentru analiza de urme, „prezentată de dr. I. Cornides de la Institutul Central de dezvoltare minieră din Budapesta, în care se arată performanţele spectrometriei de masă cu scînteie; „Imaginea vizuală ca sursă de informaţii în chimia analitică", prezentată de dr. V. Simeonov de la catedra de chimie analitică a Universităţii din Sofia şi prof. H. Malissa, de la Institutul de chimie analitică al Universităţii tehnice din Viena, în care se discută un sistem ideografic de informaţii pentru descrierea unor procedee analitice; „Analiza arctică automată", prezentată de prof. Dyrssen de la Universitatea Chalmers din Göteborg. Lucrarea se referă la rezultatele analitice obţinute în cadrul expediţiei YMER-80 la care s-au folosit aparate de analiză automate, ca titratoare fotometrice automate, CG şi HPLC, „Cromatografia de gaze de înaltă rezoluţie în analiza mediului", prezentată de dr. Ballschmiter, de la Universitatea din Ulm. Lucrarea se referă la posibilitatea utilizării cromatografiei de gaze la analiza sistemelor complexe de poluanţi organici; „Analiza de urme şi problema contaminării", prezentată de prof. Wänninen, de la Academia Åbo din Turku. În lucrare se acordă un rol preferenţial problemei contaminării în analizele de urme.

Au mai fost susţinute lucrările „Cromatografia ionică, un panaceu pentru analiza mediului ?", de dr. Slanina (Olanda); „Polarografia şi voltametria în laboratorul analitic şi de control al proceselor", de dr. Kowalski (Polonia); „Spectrometrie în IR cuplată cu minicomputer şi apreciere ca mijloc analitic", de dr. Hadzi (Iugoslavia); „Noi posibilităţi analitice ale spectrometriei Raman şi Raman de rezonanţă", de Pham V. Huong, de la Universitatea din Bordeaux şi „Analiza azbestului din mediu", de dr. Byrne, de la Institutul de cercetări industriale şi standarde din Dublin.

Toate lucrările plenare şi plenarele pe secţie constutuie un model atît din punctul de vedere al conţinutului ştiinţific, cît şi al numărului de informaţii utile pe care le oferă.

Acest volum, publicat în condiţii excepţionale, este util atît chimiştilor analişti, care doresc să fie la zi cu noutăţile din acest domeniu, cît şi studenţilor şi profesorilor care studiază sau predau chimia analitică.

G. E. BAIULESCU

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. F. Perfluorohalogenoorganoverbindungen der Hauptgruppenelemente. Teil 8. Aliphatische und aromatische Stickstoffverbindungen. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. F. Compuşi perfluorohalogenoorganici ai elementelor din grupele principale. Volumul 8. Compuşi alifatici şi aromatici cu azot.** Springer Verlag, Berlin, 1981.

Volumul recenzat continuă tratarea compuşilor perfluoroaromatici şi alifatici cu azot, începută în volumul F 7, cuprinzînd N-oxizii aminelor perfluorurate, perfluorohidrazina şi derivaţii săi, precum şi compuşii cu halogeni la azot. Combinaţiile descrise în acest volum par destul de exotice ca structură şi compoziţie, dar impresionează numărul mare de derivaţi perfluoruraţi care au fost sintetizaţi. Studiul acestora prezintă interes prin proprietăţile noi pe care le aduce modificarea compoziţiei compuşilor organici după înlocuirea totală a hidrogenului cu fluor. Prezentarea unor asemenea compuşi în tratatul Gmelin reflectă o concepţie mai largă despre chimia anorganică modernă, incluzînd şi molecule cu schelet de carbon, dacă compuşii nu conţin resturi de hidrocarburi.

Pentru a ilustra cîteva tipuri de compuşi descrişi în acest volum, se citează unele exemple de combinaţii tratate: trifluoracetonitril-N-oxid $CF_3-CN\rightarrow 0$; trifluornitrometan CF_3NO_2; pentafluornitrobenzen $C_6F_5NO_2$; difluorodiazometan CF_2N_2 pentafluorohidrazina $C_6F_5NH_2NH_2$; tetrakis- (trifluormetil) hidrazina $(CF_3)_2N-N(CF_3)_2$; pentafluorofenilazida $C_6F_5N_3$; N-difluorotrifluormetilamina CF_3-NF_2. Sistematizarea şi clasificarea informaţiilor despre compuşi atît de diferiţi cere un efort de documentare deosebit. Autorul volumului, profesorul A. Haas (din Bochum), un cunoscut specialist în acest domeniu, a reuşit să pună la dispoziţia cercetătorilor încă un volum bogat în date, completînd seria despre compuşii perfluoroorganici, care urmează să se încheie cu volumul F 9. Domeniul tratat în aceste volume se situează la graniţa dintre chimia organică şi anorganică, reprezentînd de fapt o nouă chimie organică, în care înlocuirea legăturilor C—H cu C—F schimbă considerabil proprietăţile chimice şi biologice, precum şi stabilitatea combinaţiilor carbonului. Deşi relativ puţine laboratoare din lume lucrează în acest domeniu, cercetările ce se efectuează se extind pe un front larg şi vizează nu numai aspecte fundamentale, ci şi aplicaţii care promit a fi interesante, într-un viitor nu prea îndepărtat. Se pun mai ales speranţe în activitatea biologică a compuşilor fluoruraţi, care poate fi total diferită de a analogilor pur organici. Dacă se ţine seama de deosebirea de proprietăţi într-un caz mult mai simplu, între poli(tetrafluoroetilenă) sau teflon şi polietilena nefluorurată, ca şi de consecinţele aplicative care au rezultat de aici, este uşor să se înţeleagă de ce chimia compuşilor organici total fluoruraţi constituie un domeniu de cercetări atît de intense în actualitatea ştiinţifică.

I. HAIDUC

scurte comunicări

ANDREI TÁNCZOS

Determinarea rapidă a conținutului de sulf din fonte și oțeluri indirect prin metoda fotocolorimetrică

Metoda este asemănătoare cu cea descrisă în STAS 1459—69, cu deosebirea că bioxidul de sulf format după arderea probei, în cuptor electric, în curent de oxigen, este absorbit în apă distilată, la care, după absorbție, se adaugă soluție de iod. Micșorarea intensității de colorație se fotometrează la filtru albastru sau la 400 nm, din care se calculează conținutul de sulf al probei.

Metoda fotocolorimetrică de dozare a sulfului indirect, prin intermediul iodului, se bazează pe faptul că la conținutul minim de sulf (adică zero) absorbanța soluției de iod este maximă și cu creșterea conținutului de sulf absorbanța descrește pînă la zero.

Aparatura folosită este la fel cu cea descrisă în STAS 1459—69, cu unele mici modificări. Sistemul de absorbție se simplifică, fiind compus din barbotor și un balon cu fund plat de 100 ml.

Absorbanța se măsoară cu spectrofotometru sau cu fotocolorimetru.

Pentru determinări s-au folosit etaloane de tip EURO-STANDARD. Fotocolorimetrul folosit era tip FEK 53 M, cu cuve de 3 cm lungime. Dintr-o serie de experiențe, în care s-a variat cantitatea de probă cîntărită (0,5, 0,3; 0,15 g), cantitatea de iod N/160 (10; 5 ml), timpul de ardere a probei (10, 7, 4 min), grosimea stratului absorbant (5, 3 cm), a reieșit că rezultatele sînt optime la 0,15 g probă cîntărită, la 5 ml iod N/160, la un timp de ardere de 4 min, și la grosimea stratului absorbant de 3 cm.

Modul de lucru se simplifică astfel: se cîntărește 0,15 g din probă, se pune în nacelă de porțelan, se adaugă circa 0,25 g cupru pulbere, ca fondant pentru amorsarea arderii.

Se toarnă 100 ml apă distilată într-un balon cu fund plat, în care se introduce barbotorul. Se introduce nacela în tubul de combustie, încălzit la 1300—1450 °C, în funcție de natura probei. Se face legătura între tubul de combustie și barbotor. După un minut se dă drumul la oxigen. Proba se lasă să ardă în curent de oxigen încă 4 min, după care se scoate barbotorul din vasul de absorbție.

Se adaugă 5 ml soluție de iod N/160 în vasul de absorbție, se agită și se fotometrează la filtru albastru.

Din iod o parte se transformă în ion de iod într-o cantitate corespunzătoare cu conținutul de sulf al probei. Cantitatea de iod rămasă este determinată prin fotometrare. Din absorbanța citită se poate calcula conținutul de sulf al probei sau acesta se poate citi de pe curbele de etalonare.

Tabelul 1

Denumirea etalonului	Sulf-etalon, %	Absorbanța medie	Sulf calculat teoretic %	Sulf determinat experimental %	Eroare absolută, %	
					teoretic	practic
—	0	0,360				
260/4	0,004	0,356	0,0033	0,005	0,0005	0,001
401	0,009	0,351	0,0078	0,008	0,0012	0,001
225/2	0,012	0,345	0,013	0,0135	0,001	0,0015
409	0,015	0,339	0,0185	0,0186	0,0035	0,0036
340	0,020	0,341	0,0165	0,017	0,0035	0,003
163/2	0,022	0,335	0,022	0,0225	0	0,005
481	0,027	0,329	0,027	0,028	0	0,001
482/1	0,028	0,328	0,028	0,029	0	0,001
482/2	0,030	0,328	0,028	0,029	0,002	0,001
159/3	0,036	0,318	0,037	0,038	0,002	0,002
410	0,053	0,305	0,047	0,053	0,006	0

Teoretic, curba de etalonare se poate face și fără probe de etalon folosind numai soluția de iod N/160. Știind titrul exact al iodului, se cunoaște exact cantitatea de sulf corespunzătoare la 5 ml iod N/160 (f=1) și anume 0,0005 g sulf, adică 0,333% sulf la 0,15 g probă cîntărită.

Cu această cantitate de sulf se consumă cantitatea totală de 5 ml iod și așa extincția va deveni minimă, adică zero. La un conținut de sulf zero, nu se consumă din iod nimic și așa extincția va rămîne la fel, adică maximă.

Folosind legea lui Bougner — Lambert—Beer, teoretic, cu aceste două puncte se poate trasa curba de etalonare.

Factorul soluției de iod N/160 era f = 0,945. Deci, 5 ml iod N/160 cu f = 0,945 corespunde la 0,0004472 g sulf, adică la 0,315% sulf, la 0,15 g probă cîntărită.

Punînd 5 ml iod la 100 ml apă distilată, absorbanța maximă era de 0,36, cînd se poate considera că proba nu conține sulf (% S=O). Citind absorbanța la apă distilată, considerînd că s-a consumat cantitatea totală de iod N/160 (adică 5 ml), se găsește absorbanța pentru o probă care conține 0,315% sulf.

Făcînd calculul pentru ecuația curbei de etalonare, se ajunge la ecuația teoretică:

$$C = 0{,}315 - 0{,}875\ A$$

unde:

C este conținutul de sulf al probei, %;
A — absorbanța citită la probă;
0,875 — panta curbei de etalonare;
0,315 — cantitatea maximă de sulf ce poate fi determinată, %.

Cu timpul scade titrul soluției de iod și cu aceasta și absorbanța maximă. De aceea, înainte de fiecare determinare se face absorbanța maximă. Curba de determinare va fi cu aceeași tangență, adică paralelă cu cea determinată prima dată.

Curba de etalonare astfel trasată a fost verificată cu proba-etalon de fonte și oțeluri. Rezultatele sînt concentrate în tabelul 1.

Făcînd calculul pentru ecuația curbei de etalonare cu rezultatele etaloanelor se ajunge la ecuația practică:

$$C = 0{,}33 - 0{,}918\ A$$

Cu această ecuație a fost calculat din nou procentul de sulf (tabelul 1).

Comparînd procentul de sulf al etalonului cu cel rezultat din calcul, se observă că toate au diferențe mai mici sau egale cu diferența admisă în STAS 1459—69.

În concluzie, se poate considera că această metodă de determinare a sulfului poate fi folosită cu succes în toate laboratoarele în care există aparatură pentru determinarea sulfului și fotocolorimetru. Metoda este mai economică, folosind numai un singur reactiv în diluție mare.

Timpul de determinare se reduce la 5 min la probe în serie, datorită faptului că în timpul arderii unei probe se poate cîntări proba următoare și se poate fotometra proba precedentă.

Metoda fotocolorimetrică se poate folosi și la determinarea factorului soluțiilor de iod.

Ing. ANDREI TÁNCZOS, Întreprinderea „Tehnoutilaj" — Odorheiu-Secuiesc.

Intrat în redacție: 8.I.1982.

recenzii

V. K. MILINCIUK, R. E. KLINȘPONT, S. Ia. PȘEJEȚKI Makroradikalî **(Macroradicalii)**, Himiia, Moscova, 1980 264 pag.

Macroradicalii se formează și suferă transformări atît în procesele de obținere, prelucrare, modificare, cît și în exploatarea produselor din polimeri și de aceea, așa cum observau chiar autorii, ar fi greu de găsit un domeniu al chimiei sau fizicii compușilor macromoleculari în care procese decurgînd cu participarea macroradicalilor să nu joace un rol mai mult sau mai puțin important. Pînă în prezent, cu deosebire în ultimele decenii, s-a acumulat un bogat material experimental privind formarea și proprietățile macroradicalilor, dar, se pare, aceasta este prima încercare de tratare monografică a problemei.

Cartea cuprinde două părți și zece capitole. Prima parte, consacrată formării macroradicalilor, începe cu discutarea (cap. I) a formelor de excitare și ionizare a macromoleculelor. Excitarea și ionizarea premerg formarea macroradicalilor, și formarea acestora din urmă este determinată de probabilitatea localizării energiei într-o anumită legătură covalentă, de procesele de disipare a energiei de-a lungul catenei, precum și între diferite macromolecule sau între macromolecule și moleculele mici prezente în sistem.

Capitolul al II-lea se ocupă cu formarea macroradicalilor la iradierea polimerilor cu radiații de înaltă energie, prezentînd structura macroradicalilor, relațiile cantitative care guvernează formarea acestora, distribuirea lor spațială și mecanismul formării macroradicalilor.

Formarea macroradicalilor în biomacromolecule, sub acțiunea radiațiilor, este discutată în capitolul al III-lea, și anume se prezintă: macroradicali în ADN și componentele sale, macroradicali în albumine și formarea macroradicalilor la iradierea nucleoproteinelor. Fotoliza polimerilor ca o cale de formare a macroradicalilor constituie subiectul celui de-al IV capitol. După ce se tratează despre absorbție și transmisia luminii în polimeri, precum și despre influența stării de agregare asupra formării macroradicalilor, se trece la discutarea reacțiilor propriu-zise de fotoliză a polimerilor ce conțin grupe cromofore. Formarea macroradicalilor poate fi favorizată de prezența unor substanțe cu moleculă mică prezente accidental sau special introduse în polimeri, cu rol de fotosensibilizatori, și problemele legate de acestea fac de asemenea obiectul acestui capitol; tot în legătură cu aceasta, se discută și participarea complecșilor cu transfer de sarcină ce pot participa la formarea macroradicalilor. De asemenea, se analizează influența oxigenului în procesul de generare a macroradicalilor sub acțiunea radiației luminoase.

Acțiunea concomitentă a radiației ionizante și a luminii constituie o cale de generare a macroradicalilor și aceasta se discută pe scurt în capitolul al V-lea. Ultimul capitol din prima parte a cărții tratează formarea macroradicalilor în polimerii aflați în cîmpul forțelor mecanice. În acest context se discută activarea mecanică și scindarea legăturilor covalente, cinetica acumulării macroradicalilor, precum și structura acestora, cu particularitățile implicate de modul de generare prin solicitare mecanică.

Partea a doua a cărții este rezervată discutării reacțiilor macroradicalilor. În capitolul al VII-lea, obiectul discuției îl constituie recombinarea macroradicalilor. Specificul polimerilor ca fază de foarte înaltă viscozitate (în domeniul solidelor) determină particularități în comportarea macroradicalilor: durata de viață a cuplului de radicali este suficient de mare pentru a permite stabilirea echilibrului pentru toate gradele de libertate și pot fi tratate ca specii cinetic independente. De la acest punct de plecare, se analizează stabilitatea termică a macroradicalilor, cinetica recombinării lor și mecanismul migrării valenței libere.

Începînd din 1963, diverși cercetători au constatat că, la absorbția energiei luminii, radicalii liberi din polimeri (ca și cei ai moleculelor mici) trec în stare electronic-excitată și participă la reacții ce conduc la modificarea substanței iradiate. Aceste date sînt discutate în capitolul al VIII-lea, în care, în legătură cu reacțiile fotochimice ale macroradicalilor, se analizează structura electronică și proprietățile lor optice, transformările pe care le suferă sub acțiunea luminii (inclusiv fotoionizarea), randamentele cuantice ale proceselor fotochimice în care sînt implicați și reacții înlănțuite, cu participarea macroradicalilor, sub acțiunea luminii.

Capitolul al IX-lea tratează reacțiile de oxidare a polimerilor cu participarea macroradicalilor, proces de deosebită însemnătate în degradarea polimerilor, deci în durabilitatea și valoarea de întrebuințare a produselor din polimeri. În acest context se discută cinetica oxidării macroradicalilor, utilizarea spectrelor R.E.S. în investigarea macroradicalilor peroxidici și reacțiile acestora din urmă. Ultimul capitol al cărții a fost rezervat discutării modului de implicare a macroradicalilor în procesele de sinteză a polimerilor, adică în reacții de polimerizare și de grefare, parcurgîndu-se toate cele trei stadii: inițierea, creșterea catenei și întreruperea polimerizării.

Monografia de față este o lucrare deosebit de valoroasă atît prin faptul că pleacă de la o amplă documentare, cît și prin faptul că autorii înșiși au contribuții meritorii la progresul cunoștințelor în acest domeniu.

G. IVAN

*** Gmelin Handbuch of Inorganic Chemistry. F. Perfluorohalogenoorganocompounds of Main Group Elements. Part 9. Aliphatic and Aromatic Nitrogen Compounds (Conclusion). Formula Index for Parts 7, 8 and 9. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. F. Compuși perflurohalogenoorganici ai elementelor din grupele principale. Fascicula 9. Compuși aromatici și alifatici cu azot (încheiere). Index de formule pentru fasciculele 7, 8 și 9.** Springer Verlag, Berlin, 1982.

Compușii perfluorohalogenoorganici, descriși în cele nouă fascicule publicate pînă în prezent, ultima fiind volumul recenzat aici, prezintă particularitatea interesantă că sînt compuși organici care nu conțin hidrogen. Prin aceasta se situează la frontiera dintre chimia organică și anorganică. Prezența în molecula acestor compuși a unui schelet format din atomi de carbon îi apropie de chimia organică, dar înlocuirea totală a hidrogenului cu fluor (și parțial cu alți halogeni) modifică atît de mult stabilitatea, proprietățile și comportarea chimică a acestor compuși în comparație cu analogii lor care conțin resturi de hidrocarburi, încît este necesară tratarea lor aparte, într-o „nouă chimie organică".

Volumul recenzat tratează într-un prim capitol compușii perfluorohalogenoorganici cu azot și sulf. Printre aceștia se numără molecule exotice ca $(CF_3)_2N-SCl$, $CF_3-N=SF_2$ sau $(CF_3)_2N-SF_5$, reprezentînd compuși cu totul neobișnuiți atît pentru chimistul organician, cît și pentru cel anorganician. Un alt capitol descrie combinații în care azotul din gruparea perfluorohalogenoorganică se leagă la fosfor, selen, arsen, bor, siliciu, germaniu, staniu, potasiu, litiu, cesiu, mercur, adică o mare varietate de compuși elementoorganici și organometalici. Dintre compușii cu fosfor se menționează $(CF_3)_2N-P(CF_3)_2$, $(CF_3)_2N-PCl_4$ și alții. Sînt interesanți compușii $(CF_3)_2N-As(CF_3)_2$, $[(CF_3)_2N]_2Hg$ și $(CF_3)_2C=NLi$. Derivatul $C_6F_5NLi_2$ (preparat de I. Haiduc și H. Gilman) este un intermediar util în sinteza unor heterocicluri anorganice cu siliciu, azot și oxigen sau cu germaniu-azot.

O parte însemnată a volumului este consacrată pseudohalogenurilor perfluoroorganice, ca CF_3CN și CF_3NC, CF_3NCO etc., după care sînt prezentate o serie de azaalchene (de exemplu $F_2C=N-CF_3$), amine terțiare $N(CF_3)_3$ și $N(C_6F_5)_3$, alți compuși înrudiți.

Indexul de formule pentru ultimele trei fascicule ale seriei ușurează regăsirea informațiilor conținute și este și o utilă oglindă a tipurilor de combinații perfluorohalogenoorganice cu azot, descrise în literatură, care surprind prin diversitatea lor de compoziție și structură.

Volumul recenzat este scris în întregime în limba engleză (celelalte volume din serie fiind în limba germană). Autorul este profesorul Alois Haas din Bochum, renumit specialist în chimia fluoroorganică, cunoscut și în țara noastră în urma mai multor vizite și conferințe prezentate la București, Cluj-Napoca și Timișoara, precum și a conferinței plenare expuse la cel de-al 2-lea Congres Național de Chimie.

I. HAIDUC

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Evoluția comerțului mondial de îngrășăminte fosfatice

Exportul mondial de îngrășăminte fostatice a atins, în anul 1980/81, 6,5 mil. t P_2O_5 ceea ce reprezintă o creștere de 5,1%, față de anul 1979/1980. Cu toate că acest export a fost în creștere în această perioadă, indicele mediu anual de creștere menționat apare în declin, în comparație cu cel atins în anul 1979/1980, de 7,3%, și de 19,8% în 1978/1979. O trăsătură caracteristică a exportului de îngrășăminte fosfatice din ultimul timp constă în faptul că ponderea cea mai mare în structura exportului o au îngrășămintele complexe. Astfel, din exportul total mondial din anul 1980/1981, 70,3% P_2O_5 s-au livrat sub formă de îngrășăminte complexe. Din cele 4,6 mil. t P_2O_5 exportate sub formă de îngrășăminte complexe, 65% au fost livrate sub formă de fosfat diamonic, în timp ce superfosfatul triplu a avut o pondere de numai 21,4%, față de 23,5%, în anul anterior. De altfel, exportul mondial de superfosfat triplu a scăzut cu 4,5%, față de anul 1979/80.

Exportul de îngrășăminte fosfatice sub alte forme, ca: superfosfat simplu, zguri bazice, roci fosfatice măcinate, etc. au o pondere din ce în ce mai mică, aceste produse reprezentînd, împreună, 6,2% din exportul mondial de P_2O_5, față de 10,9%, cu doi ani în urmă.

Principalele zone exportatoare cu pondere în exportul mondial de îngrășăminte fosfatice sînt:

— America de Nord, al cărei export a reprezentat, în anul 1980/81, 53,4% din exportul mondial, față de 49,0%, în anul 1979/80, și, respectiv, 49,9%, în anul 1978/79. În cadrul acestui volum de export, exportul S.U.A. a crescut cu 19,9%, între 1978/1979 și 1980/1981.

— Europa de vest a cărei export a scăzut, în 1980/1981, cu 8%, față de 1979/80, situație în care ponderea exportului de îngrășăminte fosfatice din această regiune în exportul mondial al îngrășămintelor fosfatice a scăzut de la 27,6%, în 1978/79, la 22,7%, în 1980/81.

În aceeași perioadă, și importul de îngrășăminte fosfatice al țărilor vest europene a scăzut, reprezentînd 32,5% din volumul mondial al importului, față de 45%, în anul 1978/1979.

Această scădere s-a accelerat în 1980/1981, cînd importurile au scăzut cu 16,5, față de o scădere de numai 2,9%, în anul anterior.

Tabelul 1

Anul	1978/79		1979/80		1980/81	
	import	export	import	export	import	export
Total mondial din care:	5736	5770	6117	6190	6437	6503
Europa de vest	2580	1592	2504	1603	2091	1475
Europa de est	476	431	463	606	508	568
America de Nord	336	2878	304	3034	363	3471
America Centrală	243	66	260	66	359	43
America de Sud	548	8	760	14	569	15
Africa	222	412	260	398	327	424
Asia	1283	383	1531	465	2176	507
Oceania	49	—	35	5	44	1

Asia a înlocuit țările vest-europene în ceea ce privește importurile de îngrășăminte fosfatice, devenind zona cu cel mai mare volum de import. În totalul importului mondial, importul de îngrășăminte fosfatice al Asiei a atins un volum de 33,8%, în anul 1980/81, față de 25,0%, în 1979/80, și, resspectiv, 22,4%, în 1978/79.

În tabelul 1 se indică, în mii tone P_2O_5, importul și exportul de îngrășăminte fosfatice, pe perioada 1979—1981.

Phosph. & Potas. 120/1981

M.L.

Evoluția comerțului mondial de îngrășăminte potasice

Exportul mondial de îngrășăminte potasice a atins, în anul 1980/81, 17,3 mil. t K_2O ceea ce reprezintă o creștere de 7,2% în comparație cu anul 1979/1980 și respectiv 6,6%, față de anul 1978/1979.

Exportul de clorură de potasiu, care reprezintă circa 88% din comerțul mondial de îngrășăminte potasice, a atins, în anul 1980/1981, 15,2 mil. t K_2O, fapt ce reprezintă o creștere de 8% față de anul anterior.

Exportul de îngrășăminte potasice, sub forma altor săruri, a rămas staționar la 1,1 mil. t K_2O, în timp ce exportul sub formă de îngrășăminte complexe a crescut, în anul 1980/1981, cu 4,4%, atingînd aproape 1 mil. t K_2O.

America de Nord continuă să rămînă principala regiune exportatoare, ponderea exportului acesteia în exportul mondial atingînd, în 1980/1981, 44,5%. Exportul acestei regiuni a crescut, în anul 1980/81, cu 5,8% față de anul 1979/80 și cu 8,9 %, față de 1978/79.

Importul de îngrășăminte potasice al Americii de Nord, care a scăzut, în anul 1980/1981, cu 0,9% față de anul anterior, reprezintă 28,6% din importul mondial.

Exportul de îngrășăminte potasice din Europa de Răsărit a atins, în anul 1980/1981, 5,7 mil. t K_2O, ponderea acestuia în exportul mondial fiind de 32,8%.

Importul de îngrășăminte potasice în Europa de Răsărit a crescut cu 16,7% față de anul 1978/1979, dar a fost mai mic cu 4,9% față de anul 1979/1980.

Exportul de îngrășăminte potasice al țărilor vest-europene a scăzut cu 2,4%, în anul 1980/1981, și cu 1,7% sub cel atins în anul 1978/79.

Tabelul 1

Anul	1978/79		1979/80		1980/81	
	import	export	import	export	import	export
Total, mondial, din care:	16 183	16 183	16092	16 092	17 186	17 252
Europa de Vest	3 536	3 180	3 831	3 204	3 575	3 126
Europa de Est	3 060	5 160	2 494	4 825	2 911	5 658
America de Nord	4 734	7 042	4 951	7248	4 908	7 666
America Centrală	366	12	312	21	479	22
America de Sud	1 196	15	1 433	19	1 456	21
Africa	371	35	370	32	418	15
Asia	2 624	739	2 469	744	3 218	743
Oceania	295	—	232	—	322	—

Ca urmare a acestei scăderi, ponderea exportului vest-european de îngrăşăminte potasice în exportul mondial a scăzut la 18,18%, faţă de 20%, cît a fost în anii anteriori.
În ceea ce priveşte evoluţia comerţului cu îngrăşăminte potasice din Asia din anul 1980/1981, trebuie menţionat faptul că, în timp ce nivelul exportului s-a menţinut la nivelul anului anterior, nivelul importurilor a crescut cu 30,3%, în comparaţie cu anul 1979/1980, ponderea acestuia în exportul mondial atîngînd 18,7%, în 1980/1981, faţă de 16,2%, în anii anteriori.
Importul de îngrăşăminte potasice din America de Sud a crescut cu 1,6%, în anul 1980/1981, faţă de 1979/1980, în timp ce exporturile de îngrăşăminte potasice au marcat, în 1980/81, o creştere de 13,5% faţă de anul anterior.
În tabelul 1 se indică, în mii t K_2O, importul şi exportul de îngrăşăminte potasice, pe perioada 1979/1981.
Phosph. & Potass. nr. 120, 1982

M. L.

Evoluţia exportului de roci fosfatice al ţărilor capitaliste

În tabelul 1 se indică, în mii t, exportul de roci fosfatice al ţărilor capitaliste, în semestrul I/1982 în comparaţie cu semestrul I/1981, pe principalele regiuni geografice:

de la 8 286 000 t în semestrul I 1981, la 6 885 000 t, în semestrul I 1982.
Reduceri importante în exportul de roci fosfatice a suferit şi S.U.A., de la 5 757 000 t, în semestrul I 1981, la 5 185 000 t, în semestrul I 1982, precum şi Togo (de la 1 130 000 t, la 931 000 t) şi Siria (de la 671 000 t, la 397 000 t).

Tabelul 1

Ţări exportatoare		Zone importatoare						
		Europa de vest	Europa de est	Africa	Asia	America de Nord	America Latină	Oceania
S.U.A.	sem. I 1981	1 863	281	—	1 686	1 561	283	76
	sem. I 1982	1 448	159	—	1 726	1 381	269	101
Maroc	sem. I 1981	5 357	1 749	—	523	—	632	25
	sem. I 1982	4 831	1 127	—	467	29	431	—
Tunisia	sem. I 1981	265	265	—	—	—	—	—
	sem. I 1982	320	238	—	24	—	7	—
Algeria	sem. I 1981	129	165	—	23	—	5	—
	sem. I 1982	205	156	—	18	—	5	—
Togo	sem. I 1981	780	541	16	9	—	6	—
	sem. I 1982	317	375	10	5	—	—	—
Taiba	sem. I 1981	390	36	—	99	—	—	—
	sem. I 1982	357	54	—	105	—	10	—
Iordania	sem. I 1981	337	515	8	790	—	—	—
	sem. I 1982	113	728	—	861	—	—	25
Israel	sem. I 1981	642	79	—	46	—	79	—
	sem. I 1982	722	130	—	—	—	40	—
Siria	sem. I 1981	70	210	—	391	—	—	—
	sem. I 1982	7	240	—	150	—	—	—
Nauru	sem. I 1981	—	—	—	43	—	—	550
	sem. I 1982	—	—	—	37	—	—	853
Christmas	sem. I 1981	—	—	—	34	—	—	477
	sem. I 1982	—	—	—	29	—	—	662

Din examinarea acestor date, rezultă că, cu mici excepţii, exporturile de roci fosfatice din principalele ţări capitaliste ce deţin zăcăminte de fosfaţi a scăzut sensibil în primul semestru al anului 1982, în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1981.
Cel mai mare exportator din acest grup de ţări şi care a suferit şi cea mai mare scădere a exportului şi a producţiei de roci fosfatice a fost Marocul, unde exportul a scăzut

Restul ţărilor exportatoare au prezentat, în aceeaşi perioadă, mici creşteri, care, pe ansamblul exportului total de roci fosfatice al ţărilor capitaliste, nu compensează scăderile menţionate.
Această tendinţă confirmă conjunctura nefavorabilă a producţiei de îngrăşăminte fosfatice, ale căror costuri sînt prohibitive pentru agricultori.
Phosph. & Potass. nr. 121, 1982

M.L.

tehnico-ştiinţifice

O nouă tehnologie pentru fabricarea anhidridei maleice

Compania nord-americană Sohio, în colaborare cu compania belgiană U.C.B. a anunţat, de curînd, încheierea cu succes a experimentărilor pe scară semiindustrială al unui nou procedeu de obţinere a anhidridei maleice din *n*-butan, folosind un reactor în pat fluidizat, urmată de purificarea anhidridei maleice brute, astfel obţinută, prin procedeul U.C.B. Autorii procedeului susţin că randamentele obţinute sînt foarte apropiate de cele teoretice, ceea ce constituie o îmbunătăţire substanţială a valorificării butanului, în comparaţie cu procedeele existente.

Un alt avantaj al noului procedeu constă în tehnologia continuă de recuperare şi purificare a anhidridei maleice, care se poate aplica atît la anhidrida maleică obţinută din *n*-butan, cît şi la cea obţinută din benzen. De asemenea, această tehnologie poate fi aplicată şi la recuperarea anhidridei maleice din gazele reziduale rezultate de la fabricarea anhidridei ftalice.

După afirmaţiile autorilor, noul procedeu duce la costuri mai mici, la cheltuieli de investiţii mai reduse şi este mai uşor de controlat, în comparaţie cu procedeele existente.

El poate fi aplicat şi la instalaţiile existente de anhidridă maleică ce folosesc *n*-butanul, ca materie primă, sau chiar şi benzenul, în principal, prin înlocuirea reactoarelor existente cu catalizator cu pat fix, cu reactoare cu pat fluidizat. Fără a se da, deocamdată, mai multe detalii de ordin tehnologic sau economic, se susţine că primul procedeu de obţinere a anhidridei maleice din *n*-butan cu pat fluidizat este atît de avantajos, încît se apreciază că, în viitorul apropiat, el va fi foarte rapid extins, atît în instalaţiile existente cît şi în noile instalaţii de anhidridă maleică.

ECN 1050, 1982.

M.L.

Unele reglementări privind protecţia mediului înconjurător

În Anglia se dezbat intens probleme legate de reducerea conţinutului de tetraetilplumb în benzinele auto. Guvernul conservator a propus reducerea conţinutului în tetraetilplumb pînă la un conţinut maxim de 0,15 g/l benzină, în anul 1985. Oponenţii, printre care se numără peste 200 de membri ai parlamentului (din totalul de 635), susţin interzicerea totală şi imediată a folosirii tetraetilplumbului.

Atît partidul laburist, cît şi cel liberal şi cel social-democrat susţin, împotriva guvernului, necesitatea interzicerii plumbtetraetilului în benzină. În general, opinia publică susţine această idee.

În Australia, guvernul a prevenit pe distribuitorii de benzină că nu vor mai putea vinde benzină cu tetraetilplumb de la 1 iulie 1985, iar după 1 ianuarie 1986, proprietarii de autovehicule vor supune maşinile unor teste mai severe în legătură cu compoziţia gazelor evacuate.

Italia a devenit, în toamna anului trecut, cea de-a treia ţară vest-europeană care, după Elveţia şi R. F. Germania, a impus limite legale cu privire la conţinutul în fosfaţi al detergenţilor.

În acest scop, la 1 septembrie 1981, a intrat în vigoare o nouă reglementare, prin care se precizează conţinutul maxim de fosfor în detergenţi, de 6,5%, ceea ce reprezintă un conţinut maxim de tripolifosfat de sodiu de 26%. Prin aceeaşi reglementare, se prevede că acest conţinut va fi redus la 5% fosfor, respectiv 20% tripolifosfat de sodiu, începînd de la 1 aprilie 1985.

Aceste conţinuturi sînt mult reduse în comparaţie cu cele practicate acum în Italia, care variază între 25 şi 35% tripolifosfat de sodiu. Noua reglementare obligă pe producătorii de detergenţi să menţioneze pe ambalajele acestora conţinutul în tripolifosfat de sodiu.

Această reglementare a fost generată de efectele poluării cu fosfaţi a regiunii Emilia Romagna şi a coastei Mării Adriatice, care a afectat sensibil turismul în această zonă, în ultimii ani, cu toate că principalii producători de detergenţi din Italia, Montedison şi ANIC susţin că principala cauză a poluării apelor din aceste regiuni este folosirea îngrăşămintelor fosfatice şi nu a detergenţilor. De altfel, producătorii de detergenţi din zona Emilia Romagna au redus singuri conţinutul în tripolifosfat de sodiu al detergenţilor, chiar înainte de apariţia noilor reglementări. În Elveţia, şi în R. F. Germania, reglementările în vigoare limitează conţinutul în fosfat al detergenţilor la 7% fosfor, care trebuie redus la 5,5% fosfor în inuarie 1983, în Elveţia, şi în ianuarie 1984 în R. F. Germania.

În Olanda, conţinutul maxim în fosfor al detergenţilor a fost reglementat la 7%, în Suedia la 7,5%, în Finlanda la 6,5% şi în Norvegia la 5%.

În Olanda, conform aceloraşi reglementări, conţinutul în fosfor al detergenţilor a fost redus la 5,5%, începînd de la 1 ianuarie 1983.

Propunerile Italiei pentru realizarea unei reglementări unice între ţările membre ale Pieţei comune, privind limitarea conţinutului în fosfor al detergenţilor, nu au fost însuşite de comisia de specialitate a Pieţei comune.

În R. F. Germania, a fost revizuită lista oficială cu substanţele periculoase şi cu conţinutul maxim admis al acestora în atmosfera zonei de lucru. Cu acest prilej, s-au adus numeroase modificări vechii liste, atît ca număr de produse, cît şi ca limite admise. Astfel, în cadrul grupei „cert cancerigene" s-au inclus 6 noi substanţe, numărul acestora atingînd acum 50. Cele 6 substanţe noi sînt următoarele: *o*-aminoazotoluen, gudroanele de lignit, clorura de cadmiu, crisenul, dicloracetilena şi etilcarbamatul. Zece substanţe, incluzînd *n*-hexanul şi mai mulţi nitroderivaţi alifatici utilizaţi în industria de explozivi, au fost consideraţi ca mult mai periculoase decît pînă acum.

Lista de substanţe la care trebuie controlată cu mult mai mare precauţie, expunerea oamenilor, s-a completat prin noua reglementare cu alte 6 substanţe. Acestea sînt următoarele: cadmiu, diclormetan, halotan, oxid de carbon, mercurul şi compuşii organo-mercurici, precum şi hexacloretilena.

Din publicaţiile de specialitate recente, se constată faptul că în cadrul Pieţei comune nu s-a realizat o unitate de vedere în ceea ce priveşte protecţia omului şi a mediului înconjurător. Institutul european de protecţia mediului înconjurător, un organism al Pieţei comune, se plînge de faptul că unica legislaţie în vigoare privind mediul înconjurător a Pieţei comune este încălcată prin derogări ce nu sînt date publicităţii şi care subminează principiile acestei reglementări. Ca exemplu de încărcare flagrantă a acestei legislaţii, se arată că, deşi în 1976 s-a prevăzut ca substanţele periculoase ce se evacuează în medii acvatice să fie prelucrate în prealabil prin cele mai perfecţionate tehnologii, pentru a se reduce la maximum nocivitatea acestora, recent, în Anglia, s-a obţinut o derogare, prin menţiunea că aceste prelucrări să fie avantajoase şi din punct de vedere economic.

Un alt exemplu îl constituie utilizarea, în continuare, a clordanului, deşi prin reglementarea Pieţei comune nr. 79/117, acesta a fost interzis, în toate ţările membre ale Pieţei comune.

O altă derogare, de asemenea condamnată de experţi, deşi a fost aprobată de Consiliul Pieţei comune, dar nu a fost dată publicităţii, se referă la evacuarea reziduurilor cu mercur de la electroliza soluţiilor de clorură de sodiu.
Discuţii controversate se poartă în cadrul ţărilor membre ale Pieţei comune şi cu privire la calitatea apei potabile şi pentru baie.
Toate ţările membre au adoptat un act normativ unic, cu excepţia Belgiei şi a Italiei.
De altfel, contradicţiile legate de măsurile necesare pentru prevenirea poluării mediului înconjurător în ţările membre ale Pieţei comune au devenit, în ultimii ani, tot mai numeroase şi ele constituie o altă faţetă a crizei economice prin care trec acestea.

ECN nr. 1043, 1049, 1050, 1982.

M.L.

Creşterea conţinutului în cadmiu în mediul înconjurător în ţările vest-europene

Cadmiul, a cărui toxicitate este cunoscută de mult timp, se găseşte în sol, în apă şi foarte mici cantităţi şi în unele alimente, cantităţile îngerate de oameni considerîndu-se, ani de-a rîndul, ca fiind prea mici pentru a produce vreo îmbolnăvire. Recent, însă, un studiu efectuat la universitatea din Londra a demonstrat că în ţările vest-europene conţinutul în cadmiu din mediul înconjurător a crescut mult în ultimul timp şi că dozele ingerate şi inhalate pot fi dăunătoare pentru om.
Cele mai mari emisiuni de cadmiu în atmosfera ţărilor vest-europene provin din industria oţelului, din incinerarea deşeurilor, din metalurgia zincului, şi din erupţii vulcanice.
În ceea ce priveşte răspîndirea cadmiului pe sol, aceasta provine din ape'e reziduale din industria siderurgică, din arderea cărbunilor, din metalurgia zincului şi din fabricarea şi utilizarea îngrăşămintelor fosfatice.
Din studiul menţionat rezultă că, în ultimii ani, ca urmare a extinderii utilizării îngrăşămintelor fosfatice şi a tripolifosfatului de sodiu în detergenţi, cantităţile de cadmiu ce s-au răspîndit pe suprafaţa solului şi în ape au crescut, aşa încît, printre propunerile ce se desprind din acest studiu, figurează şi cea a determinării conţinutului de cadmiu în îngrăşăminte şi detergenţi.
În tabelul 1 sînt exprimate, în t/an, cantităţile de cadmiu ce se răspîndesc în mediul înconjurător, în ţările membre ale Pieţei comune.
În ceea ce priveşte adaosul suplimentar de cadmiu în sol, ca urmare a utilizării îngrăşămintelor fosfatice, iată cantităţile de cadmiu introduse în sol, în anul 1979, în t:

Italia	49
Olanda	7
Anglia	45
R. F. Germania	44
Belgia şi Luxemburg	8
Franţa	144
Danemarca	7
Irlanda	8

Cantităţile de cadmiu ce se introduc în sol odată cu îngrăşămintele fosfatice depind de compoziţia rocilor fosfatice utilizate la fabricarea acestora. Din studiul făcut recent, rezultă că, pe hectar, cele mai mari cantităţi de cadmiu au fost introduse în sol în Belgia, ca urmare a folosirii celor mai mari cantităţi de îngrăşăminte fosfatice.
În timpul fabricării îngrăşămintelor fosfatice, cadmiul, existent în rocile folosite, ca materie primă, trece atît în acidul fosforic rezultat, cît şi în fosfoghips, aşa încît îngrăşămîntul rezultat şi fosfoghipsul constituie surse poluante cu cadmiu.
Cercetările pe teren au confirmat pe deplin aceste fenomene. Pe solurile pe care s-au aplicat îngrăşăminte fosfatice o perioadă mai îndelungată, conţinutul în cadmiu al plantelor este mult mai ridicat decît cel al plantelor cultivate pe soluri în care nu s-au aplicat îngrăşăminte fosfatice.
Fosfoghipsul este o importantă sursă poluantă cu cadmiu, întrucît depozitarea lui în halde deschise, supuse precipitaţiilor atmosferice, permite ca, în timp, aceste să antreneze atît acidul fosforic rezidual, cît şi sărurile de cadmiu şi să le introducă în apele subterane şi în rîuri.
În tabelul următor sînt indicate în t/an cantităţile de cadmiu ce se estimează că sînt răspîndite în mediul înconjurător prin fosfoghipsul ce rezultă, în mod inerent, ca adaos la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice.

	Sol	Apă
Italia	1	8,4
Olanda	1,3	18,0
Anglia	20	7,5
R. F. Germania	0,02	0,05
Belgia şi Luxemburg	9	0,3
Franţa	2,6	27
Danemarca	—	0,5

Problemele ridicate de acest studiu generează noi măsuri ce trebuie luate pentru prevenirea poluării mediului înconjurător, atît la fabricaţia îngrăşămintelor fosfatice, cît şi în celelalte ramuri industriale din care cadmiul se poate răspîndi în mediul înconjurător.

Phosph. & Potass 120, 1982.

M.L

Tabelul 1

Sursa	Aer	Sol	Apă
Emisiuni vulcanice	20	nedeterminat	nedeterminat
Metalurgia neferoasă			
— zinc-cadmiu	20	200	50
— cupru	6	15	nedeterminat
— plumb	7	40	20
Industria de prelucrare a cadmiului	3	90	108
Arderea combustibililor			
— cărbuni şi lignit	8	390	nedeterminat
— hidrocarburi	0,5	14,5	—
Industria siderurgică	34	349	nedeterminat
Ape reziduale	31	1434	nedeterminat
Reziduuri	2	130	33
Îngrăşăminte fosfatice	—	346	62

Unele probleme actuale în domeniul biotehnologiei

Uriaşele forţe de cercetare antrenate în biotehnologie, precum şi fondurile mari, alocate pentru experimentări, au dus la o serie de rezultate interesante, la a căror aplicaţii apar o serie de probleme ce au fost prezentate, la sfîrşitul anului 1982, în cadrul unei conferinţe organizate de revista „The Economist", la Amsterdam. Din referatele prezentate cu acest prilej, se desprind următoarele aspecte:
— În dezvoltarea biotehnologiei pe plan industrial trebuie avută în vedere, ca în oricare alt domeniu, simultan, fezabilitatea produselor atît din punct de vedere tehnologic, cît şi din punct de vedere economic. Astfel, ca exemplu, se citează etanolul din amidon. În acest caz, din punct de vedere tehnologic, nu există nici o dificultate pentru realizarea acestuia în instalaţii de mare productivitate dar din punct de vedere economic nu apare avantajoasă fabricarea acestui produs, pentru a fi folosit ca adaos la benzine. Excedentul anual de cereale din S.U.A., care este, în medie, de 20 mil. t, ar putea fi transformat în circa 2 mrd. gal etanol, cantitate ce ar putea contribui la reducerea actualului consum de benzină, estimat la 50 mrd. gal/an. Din punct de vedere economic, însă, galonul de etanol revine la 2 dolari în timp ce cel de benzină (fără taxe) la 60 cenţi. Dacă preţul ţiţeiului va continua să scadă, utilizarea etanolului ca aditiv la benzinele auto va deveni şi mai ineficientă.
În Europa de vest, etanolul din cereale revine la costuri şi mai mari, iar etanolul din deşeuri de lemne, pentru care

tehnologia existentă necesită încă perfecţionări, revine şi mai scump.
Producţia siropului de fructoză din cereale şi, în principal, din porumb, care a devenit competitivă în S.U.A., nu este răspîndită în ţările vest-europene, ca urmare a restricţiilor impuse în ţările membre ale Pieţei comune, pentru a proteja pe producătorii existenţi de zahăr din sfeclă.
În Japonia cercetările în domeniul biotehnologiei s-au axat, în principal, pe obţinerea de enzime, de aminoacizi şi de noi antibiotice, unde cercetătorii japonezi au obţinut rezultatele cele mai interesante. În aceste domenii, produsele obţinute prin procese biologice şi-au dovedit eficienţa economică şi şi-au găsit aplicaţii practice.
În S.U.A. cercetările în domeniul biotehnologiei s-au extins pe un front extrem de larg, de la medicamente anticanceroase, la realizarea unor cereale, care să asimileze singure azotul atmosferic. În cadrul acestei extrem de amplă paletă de domenii de cercetare, se înscriu îmbunătăţirile aduse în fabricarea antibioticelor şi a unor vitamine, pentru reducerea costurilor acestora, îmbunătăţiri în fabricarea alcoolului etilic, obţinerea pe cale biologică a unor derivaţi oxigenaţi sau halogenaţi ai hidrocarburilor, obţinerea de vaccinuri, substanţe de diagnostic, precum şi medicamente, din care unele au fost aplicate industrial.
Din discuţiile purtate în cadrul acestei conferinţe, a rezultat că această foarte nouă ramură a industriei chimice a repurtat în ultimii ani succese importante dar a întîmpinat şi dificultăţi, în comparaţie cu prevederile făcute cu 2—3 ani în urmă, cînd perspectivele biotehnologiei păreau deosebite. Timpul a dovedit că aceste prognoze au fost prea optimiste. Aceasta nu trebuie însă să ducă la concluzia că în prezent perspectivele biotehnologiei se întrevăd a fi mai restrînse decît se întrevedea cu 2—3 ani în urmă, ci la concluzia că punerea la punct a noilor tehnologii şi experimentarea noilor produse necesită mai mult timp şi eforturi mai mari, biotehnologia rămînînd o ramură cu mari perspective în activitatea ştiinţifică şi industrială a omenirii.

ECN nr. 1054, 1982.

M.L.

Concentrarea acidului sulfuric diluat şi a acidului fosforic cu ajutorul căldurii reziduale

Din instalaţiile de fabricaţie a acidului sulfuric prin contact, şi, în mod deosebit, din cele ce folosesc sulful elementar ca materie primă, rezultă mari cantităţi de căldură, care nu sînt folosite în instalaţiile respective. Excesul de căldură degajat la temperaturi ridicate este valorificat, sub formă de abur de înaltă presiune, şi cedat altor instalaţii de pe platformele industriale, care deţin instalaţii de acid sulfuric, dar căldura reziduală de temperaturi mai joase este nevalorificată şi se răspîndeşte în mediul înconjurător.
Grupul vest-german Lurgi care s-a preocupat de valorificarea căldurii reziduale de la fabricaţia acidului sulfuric şi a avut şi realizări în acest domeniu, a întocmit un bilanţ energetic pentru o instalaţie de acid sulfuric convenţională, cu dublă absorbţie, ce foloseşte ca materie primă sulful elementar, cu o capacitate de producţie de 1000 t/zi acid sulfuric. Pentru simplificare, energia introdusă în instalaţie, considerată 100% este alcătuită din energia introdusă prin materia primă (98%) şi energia electrică consumată pentru acţionarea compresoarelor de aer (2%). Cantitatea de căldură rezultată din proces este de 5,4 mil. kJ/t de acid sulfuric. Din aceasta, 57,5% se recuperează, sub formă de abur de înaltă presiune (1,1 t abur/t acid sulfuric), 0,5% se pierde prin acidul sulfuric rezultat, 3% se pierde prin gazele reziduale, iar 35% se pierde prin răcirea acidului sulfuric, aşa încît, pe ansamblul instalaţiei, nu se valorifică circa 39% din căldura degajată.
În cazul unei instalaţii de acid sulfuric, tot cu dublă absorbţie, dar care foloseşte ca materie primă gazele de ardere reci provenite din prăjirea piritelor, bilanţul energetic este cu totul altul, căldura degajată la oxidarea bioxidului de sulf la trioxid de sulf fiind integral folosită pentru preîncălzirea gazelor cu bioxid de sulf, la temperatura necesară oxidării catalitice a acestuia.
În condiţii normale, într-o astfel de instalaţie, cantitatea de căldură degajată în instalaţie, este de circa 2,7 mil.kJ/t acid sulfuric, din care cantitatea maximă de căldură recuperată este de 1,84 mil. kJ/t de acid sulfuric.
Aceste călduri reziduale pot fi folosite la concentrarea acidului sulfuric diluat. Un calcul sumar demonstrează că cantitatea de căldură reziduală recuperabilă de la instalaţiile de absorbţie a trioxidului de sulf, în cazul unei instalaţii cu o capacitate de producţie de 1000 t/zi acid sulfuric, sînt suficiente pentru a evapora, în utilaje adecvate, circa 28 t/h apă, respectiv că pe tona de acid sulfuric concentrat produs în instalaţia principală, cu ajutorul căldurii reziduale degajate, se poate concentra o tonă de acid sulfuric de 22%, la concentraţia de 70%.
În acest scop, compania Lurgi a folosit în instalaţia de la Kelheim, din R. F. Germania, evaporatoare de tip Venturi, similare cu absorberele de acelaşi tip, folosite de către aceeaşi companie în ultimii ani în instalaţiile de acid sulfuric. Ele constau din tuburi Venturi verticale, asociate cu nişte turnuri de pulverizare. Dispunînd de circuite separate pentru diferite concentraţii de acid, evaporatoarele Venturi sînt, de fapt, nişte concentratoare, în două trepte.
Gazele fierbinţi şi uscate evacuate din absorberul final al instalaţiei principale de acid sulfuric sînt introduse în tubul Venturi, în echicurent cu acidul sulfuric diluat, care a fost parţial concentrat în turnul de pulverizare, şi apoi, reintroduse în turnul de recirculare, în contracurent cu circuitul de acid diluat.
Prin pulverizarea ce are loc cu ajutorul duzelor, în acest turn se asigură o mare suprafaţă de contact între gaz şi lichid, evaporarea apei făcîndu-se într-un interval relativ foarte scurt de timp. Turnul de pulverizare este echipat la partea superioară cu un separator de picături, menit să impiedice evacuarea în atmosferă a picăturilor fine.
Căldura necesară pentru concentrarea acidului sulfuric diluat este obţinută atît direct din conţinutul caloric al gazelor reziduale rezultate de la absorbţia trioxidului de sulf, în instalaţia principală, cît şi printr-un transfer de căldură, ce se preia de la acidul sulfuric fierbinte rezultat din instalaţia principală.
Cea mai importantă caracteristică a acestui sistem de concentrare constă în faptul că, deşi funcţionează la presiunea atmosferică, concentrarea acidului diluat are loc la temperaturi cu mult sub cele de fierbere ale acestuia, datorită faptului că gazele purtătoare de căldură, uscate, folosite la evaporare, devin purtătoare de vapori, preluînd astfel o cantitate de apă corespunzătoare presiunii parţiale a vaporilor de apă din acidul supus concentrării.
În instalaţia de acid sulfuric de la Kelheim, au fost introduse trei concentratoare de tip Venturi, care preiau acidul sulfuric de diferite concentraţii şi calităţi, provenit de la alte instalaţii chimice de pe platformă, şi îl concentrează pînă la 70—72%. În aceeaşi instalaţie de concentrare, se introduc şi acizii diluaţi la 25—35%, proveniţi de la spălarea gazelor de la cuptoarele de prăjire a piritei, cu toate că au un conţinut ridicat de sulfat de fier.
Întreaga cantitate de acid sulfuric concentrat se livrează, la 70—72%, unui complex de îngrăşăminte chimice, amplasat în apropiere.
Schimbătoarele de căldură acid concentrat—acid diluat, sînt de tip fascicul tubular, confecţionate din teflon. În această situaţie pot fi folosite şi schimbătoare de căldură din sticlă.
O altă aplicaţie a acestui procedeu de valorificare a căldurii reziduale, pentru concentrarea acidului sulfuric, a fost realizată de compania Lurgi, în anul 1979, la o instalaţie de acid sulfuric, de 2000 t/zi, acid sulfuric, din Arizona (S.U.A.), care foloseşte, ca materie primă, bioxidul de sulf, provenit din prăjirea sulfurilor metalelor neferoase.
Un alt consumator potenţial al căldurii reziduale provenite din fabricaţia acidului sulfuric este acidul fosforic. Pentru concentrarea acestuia, de la 28% P_2O_5 la 50—54% P_2O_5, sînt necesare circa 2—2,2 t aburi de joasă presiune, în evaporatoare sub vid. Ţinînd seama că, în aceste condiţii, temperatura acidului fosforic este de 70—80°C, se poate

folosi direct căldura conţinută în acidul sulfuric rezultat de la absorbţia trioxidului de sulf, cu condiţia ca concentratorul de acid fosforic să fie amplasat în imediata apropiere a instalaţiei de absorbţie a trioxidului de sulf.

În Austria, la o instalaţie de acid sulfuric de 400 t/zi s-a introdus un circuit intermediar de apă fierbinte sub presiune, care pe de o parte răceşte acidul sulfuric rezultat de la absorberul de trioxid de sulf, iar pe de altă parte încălzeşte acidul fosforic supus concentrării. În Franţa, compania Gardinier a introdus acelaşi sistem de recuperare a căldurii, la o instalaţie de acid sulfuric, de 700 t/zi. Circuitul de apă demineralizată folosit este închis şi răceşte acidul sulfuric de la 110 la 90°C, preîncălzind acidul fosforic diluat la aceeaşi temperatură. O parte din căldura reziduală este folosită şi la evaporarea apei de mare, sub vid, la un nivel de 70 m³/zi, pentru alimentarea cu apă deionizată a centralei termice. Această ultimă instalaţie, construită tot de compania Lurgi, a fost pusă în funcţiune în aprilie 1981. Schimbătoarele de căldură folosite au fost de tip plat, din oţel inoxidabil, cu protecţie anodică. În cazul în care absorbţia trioxidului de sulf decurge la temperaturi mai ridicate, acidul sulfuric rezultînd la temperaturi de 130—140°C, este posibilă recuperarea căldurii reziduale, sub formă de abur de 1,2—1,5 at, care poate fi trimis direct la instalaţia de concentrare a acidului fosforic sub vid, de unde se introduce, sub formă de condens, în circuit închis. În cazul în care aburul rezultat trebuie transportat pe distanţe mai mari, iar energia electrică de care dispune platforma este ieftină, aburul poate fi trecut printr-un turbo-compresor cu o singură treaptă, pentru atingerea presiunii de 2 at, şi cu 2 trepte, pentru atingerea presiunii de 3 at. În acest ultim caz, consumul de energie electrică este de circa 66 kW/h/t abur.

În mod uzual, instalaţiile de concentrare a acidului sulfuric sau a acidului fosforic sînt instalaţii cu un singur efect, vaporii de apă fiind preluaţi de condensatoarele cu apă rece. În aceste condiţii, căldura de condensare a vaporilor de apă se pierde.

De aceea, în tehnica evaporării, s-a trecut la utilizarea evaporatoarelor cu efect multiplu, pentru ca vaporii realizaţi în prima treaptă de concentrare să fie folosiţi ca agenţi termici într-o a doua treaptă de evaporare, ce decurge la un vid mai înaintat, astfel ca, pe ansamblu, cu o aceeaşi cantitate de căldură să se poată evapora o cantitate mai mare de apă. Din aceste motive, folosirea de evaporatoare cu efect multiplu la concentrarea acidului fosforic sau a acidului sulfuric permite atît reducerea consumului specific de abur, cît şi reducerea consumului de apă de răcire. Astfel, dacă, în cazul folosirii unui evaporator cu un singur efect, necesarul de aburi de joasă presiune, pentru evaporarea unei tone de apă este de circa 1,2 t, în cazul utilizării unui evaporator cu dublu efect, consumul de abur se reduce la 0,6 t iar în cazul, utilizării unui evaporator cu triplu efect, consumul de aburi se reduce în continuare la 0,4 t apă evaporată, respectiv, la o treime din cel iniţial folosit. Dintr-un studiu mai amănunţit, rezultă că se poate obţine o tonă de apă evaporată cu numai 0,2 t aburi, dacă evaporatorul are 7 efecte.

Desigur că, la alegerea tipului de evaporator cu efect multiplu, trebuie avute în vedere multe criterii, printre care temperatura sursei de căldură, posibilităţile de obţinere a vidului (dependente de temperatura şi debitul apei de răcire disponibile), concentraţia iniţială a acidului diluat supus evaporării, precum şi cea finală dorită, conţinutul în impurităţi al acidului etc.

Compania Lurgi a realizat o astfel de instalaţie pentru concentrarea acidului sulfuric epuizat, conţinînd ca impurităţi substanţe organice. O primă concentrare, realizată cu ajutorul unui evaporator cu triplu efect, permite obţinerea unui acid de 60%, care, introdus într-un alt evaporator, cu un singur efect, permite obţinerea unui acid sulfuric de 70—80%. Vaporii de apă şi de compuşi organici rezultaţi sînt condensaţi. Cu excepţia unor mici cantităţi de gaze inerte necondensabile, nu apar emisiuni de noxe în atmosferă.

Schimbătorul de căldură folosit în această instalaţie este confecţionat din grafit împregnat. Temperatura de lucru în instalaţie nu depăşeşte 130°C. Dacă se utilizează ca sursă termică căldura conţinută în acidul sulfuric rezultat de la absorberul de trioxid de sulf, care are o temperatură de 110°C, prin utilizarea unui evaporator cu dublu efect, se poate obţine, dintr-un acid sulfuric diluat, un acid cu o concentraţie de circa 60%.

Toate exemplele citate demonstrează pe deplin rezervele energetice, încă nevalorificate, de care dispun instalaţiile de acid sulfuric şi posibilităţile de utilizare a acestora.

Sulphur 162, 1982.

M.L.

Un nou procedeu pentru obţinerea alcoolului din deşeuri de celuloză

Compania Power Alcohol a anunţat recent punerea la punct a unui nou procedeu pentru obţinerea alcoolului etilic din deşeuri de celuloză la costuri reduse. Ca urmare, pot fi folosite, ca materie primă, tulpini de cereale, deşeuri din industria lemnului, deşeuri menajere etc.

Noul procedeu constă din hidroliza catalitică a celulozei la glucoză, urmată de fermentarea acesteia la alcool.

Pentru moment, procesul este discontinuu dar este adaptabil şi la trecerea la un proces de fermentaţie continuă.

Conform calculelor preliminare, costul alcoolului etilic rezultat din acest procedeu revine la 1,85 dolari/gal, faţă de 1,9—2,10 dolari/gal, cît revine costul etanolului din etilenă.

Prima instalaţie ce se va construi în acest an pe baza acestui procedeu, va fi realizată în Kansas şi va dispune de o capacitate de producţie de 10 mil. gal/an alcool etilic anhidru.

ECN 1054, 1982.

M.L.

Desalinarea apei de mare: utilizarea acidului sulfuric pentru reducerea crustelor

Majoritatea proceselor de desalinare disponibile includ distilarea, osmoza inversă şi electroliza. Dintre acestea, cea mai utilizată este distilarea. Totuşi, pentru ca instalaţiile să funcţioneze eficient şi la o capacitate maximă, este necesar să se trateze eficient apa de mare care se alimentează în instalaţii, pentru a controla formarea şi apoi depunerea crustelor de calciu şi de magneziu. Există diferite procedee de controlare a formării crustelor. Astfel, pentru atenuarea formării crustelor se pot utiliza compuşi care constau din fosfaţi de sodiu, lignină, derivaţi ai acidului sulfuric şi esteri ai polialchilenglicolilor. Deşi mecanismul exact al evitării formării crustelor nu este stabilit, se crede că polifosfaţii intră în reţeaua cristalină a crustei, cînd începe să se formeze, şi previne formarea ei ulterioară, rezultînd un micronămol fin dispersat. Dacă temperatura apei de mare creşte, moleculele de polifosfaţi se hidrolizează şi apoi se combină cu ionii de magneziu, pentru a forma fosfat de magneziu, care se depozitează ca un nămol pe suprafeţele de transfer de căldură. Din această cauză, polifosfaţii nu pot fi utilizaţi la peste 85°C. Tratarea cu polifosfaţi atenuează formarea crustelor tari, dar se formează un nămol care trebuie îndepărtat prin alte mijloace.

Un alt procedeu de prevenire a formării crustelor alcaline este tratarea cu acid, care constă, în principiu, în furnizarea de ioni de hidrogen pentru a descompune ionii de bicarbonat. Cea mai ieftină sursă de ioni de hidrogen o reprezintă acidul sulfuric, ţinînd seamă că este necesară o cantitate stoichiometrică de acid pentru a trata conţinutul de bicarbonat.

Dozarea acidului trebuie să se facă cu precauţie, pentru a preveni circularea soluţiilor de acid diluat, care sînt foarte corosive. Pentru a atinge un *p*H de aproximativ 8, se utilizează adesea o coloană de stripare pentru bioxidul de carbon, urmată de adăugarea sodei caustice.

Succesul tratamentului cu acid sulfuric se datoreşte faptului că el elimină cauza formării crustelor, respectiv bicarbonaţii, în timp ce celelalte procedee de tratare perturbă numai creşterea cristalelor compuşilor din cruste. O instalaţie de tratare

cu acid constă dintr-o pompă de injecție pentru acid, un *p*H-metru, o secție de amestecare a acidului și un turn de decarbonatare. În comparație cu procedeul cu fosfați, procedeul cu acid pentru prevenirea formării crustelor este mai ieftin și poate funcționa pînă la temperaturi de 120°C.
Considerînd capacitățile de desalinare proiectate se prevede un consum potențial de aproximativ 5 000 t/zi acid sulfuric pentru anul 1990, în Africa de Nord și Orientul Mijlociu.

Sulphur, nr. 163, noiemb.-dec. 1982, p. 40.

L.B.

Pudră celulozică depolimerizată

O nouă formă de pudră celulozică a fost pusă la punct de societatea Battelle Genève. Ea are o formă fin divizată și se obține prin depolimerizarea controlată, pentru a dezagrega structura cristalină a celulozei din pasta de lemn. Produsul, pulverulent, este caracterizat printr-o microstructură sferică și poroasă, o granulometrie de 50—100 μ și un grad înalt de amorficitate sau structură necristalină.
Această pudră poate fi utilizată, de exemplu, în industria alimentară, pentru ameliorarea produselor asezonate sau parfumate, semiumede, cu un conținut scăzut de calorii.
Datorită activității lor chimice mari, pudrele celulozice pot fi utilizate ca lianți pentru medicamente, enzime și produse cosmetice.

Inf. Chim. nr. 222, ian.-febr. 1982, p. 88.

L.B.

Un substituent al sîngelui pe bază de compuși perfluorurați

Societatea OCUK a obținut, în urma cercetărilor întreprinse, un substituent al sîngelui bazat pe o emulsie de compuși perfluorurați. Datorită solubilității lor mari, au o capacitate de trei ori mai mare decît a sîngelui de a alimenta țesuturile și organele cu oxigen. Sînt tolerați perfect de corpul uman și pot fi utilizați timp de mai multe zile, pînă cînd organismul reconstituie propriul său sînge. Astfel, acest produs va permite intervenții eficace în cazurile unde circulația sîngelui este afectată și poate ameliora tratamentul tulburărilor de miocard. Compușii perfluorurați vor rezolva problemele ivite în cazul lipsei sîngelui uman pentru transfuzii. Ei vor putea fi folosiți rapid în cazurile de hemo-incompatibilitate și vor suprima riscurile transfuziei maladiilor contagioase. De asemenea, pot fi depozitați o perioadă îndelungată, în condiții simple, spre deosebire de sînge, care necesită precauții mari pentru prelevare, condiționare și transport. De aceea, acești compuși sînt în special utili în cazurile care necesită o reanimare de urgență, departe de spitale.

Inf. Chim. nr. 222, ian.-febr. 1982, p. 88.

L.B.

Suport catalitic pentru incinerarea efluenților gazoși

Incinerarea catalitică a hidrocarburilor conținute în efluenții gazoși se poate efectua la o temperatură de numai 260—370°C, pe un suport Tordex (pus la punct de Du Pont), în loc de 700°C, în incineratoarele clasice. Reacția de oxidare care are loc este exotermică — hidrocarburile intră în incinerator la 290°C și ies la 430°C. Căldura de reacție poate fi recuperată pentru reîncălzirea apei sau aerului proaspăt, destinate cuptoarelor. Reactorul catalitic Tordex cuprinde un schimbător de căldură, un ventilator, corpuri de comandă și modulii suportului catalitic Tordex. Acesta din urmă are o structură în formă de fagure de albină, din ceramică acoperită cu un metal prețios, ales în funcție de destinația finală. Incineratorul termic clasic poate fi transformat în incinerator catalitic prin încorporarea unui strat catalitic Tordex. În unele cazuri, procedeul a permis o reducere de 90% a prețului carburantului de incinerare termică.

Inf. Chim. nr. 222, ian.-febr. 1982, p. 77.

L.B.

Un stabilizant netoxic pentru PVC

Societatea Rhône-Poulenc a pus la punct un nou costabilizant pentru PVC — Rhodiastab 82. Asociat la stabilizanți lichizi sau solizi pe bază de bariu — zinc sau calciu—zinc, el permite obținerea unei colorații și a unei transparențe a PVC comparabile cu cele conferite de stabilizanții pe bază de bariu-cadmiu. Toxicitatea sa foarte slabă permite manipularea fără inconveniente în atelierele de transformare. Rhodiastab 82 cu utilizare nealimentară este complimentar cu Rhodiastab 50 care se utilizează în industria alimentară. Stabilizanții pe bază de bariu-cadmiu trebuie menționat că se utilizează curent pentru evitarea degradării PVC la căldură, în timpul formării sau calandrării. Dar din cauza toxicității cadmiului, utilizarea acestor stabilizanți a fost restrînsă în unele țări pentru a proteja mediul înconjurător.

Inf. Chim. nr. 222, ian.-febr. 1982, p. 78.

L.B.

Elastomeri pe bază de carbonați polialchilenici

Un nou tip de elastomeri pe bază de carbonați de polialchilene a fost pus la punct de Air Products. Aceștia se obțin prin copolimerizarea CO_2 cu oxidul de etilenă, oxidul de propilenă sau cu alți epoxizi. Spre deosebire de policarbonații pe bază de bisfenol A și de fosgen, acești elastomeri prezintă un aspect mai bun, calități de adeziune mai bune și o rezistență mai bună la grăsimi. Ei sînt utilizați pentru ambalaje (nealimentare), adezivi, acoperiri, unele fibre etc.
Acești elastomeri sînt economici, deoarece una dintre materiile prime este CO_2, sînt biodegradabili și dau compuși de combustie netoxici. Copolimerizarea se efectuează la temperaturi și presiuni moderate, în prezență de dietilzinc.

Inf. Chim. nr. 222, ian.-febr. 1982, p. 82.

L.B.

brevete

ULEI ADITIVAT PENTRU TRANSFORMATOARE
BREVET R.S.R. nr. 75637

Invenția se referă la un ulei aditivat pentru transformatoare, cu caracteristici superioare, utilizat în transformatoare moderne de mare putere.

Uleiul aditivat pentru transformatoare, conform invenției este constituit din 89,5—98,5% greutate ulei pentru transformatoare, 1—10% greutate fracțiuni distilate de ulei de transformatoare din țiței și 0,05—0,5% greutate fenil — betanaftilamină.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— se obțin produse de calitate superioară, care asigură funcționarea transformatoarelor moderne de mare putere, pe durate îndelungate;

— prin prelungirea perioadei de utilizare a uleiului activat în transformatoare, se reduc cheltuielile de întreținere și înlocuire a uleiurilor.

Dosar nr. 94609
Data înregistrării: 08.07.1978
Data publicării: 31.01.1981

Int. Cl².: C11B5/00
Titular: Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării-Ploiești

• cooperare - dezvoltare

Societatea Taiwan Fertilizer Corp. (TFC) a încheiat un contract cu societatea PEC Engineering pentru construirea unui complex de îngrăşăminte. Noua instalaţie va avea o capacitate de 500 t/zi îngrăşăminte NPK granulate, care se vor produce prin atacul rocii fosfatice cu acid azotic. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1985 şi va înlocui instalaţia existentă, construită în anul 1954.

Nitrogen, nr. 140, noiemb.-dec. 1982, p. 15.

L.B.

O nouă instalaţie de acid sulfuric, cu o capacitate de 300 000 t/an, va intra în funcţiune la Bor, în R. F. S. Iugoslavia. Ea va fi construită de Societatea Nisso Iwai şi va utiliza ca materie primă piritele şi gazele de la topitorii.

Sulphur nr. 163, noiemb.-dec. 1982, p. 12.

L.B.

La complexul de îngrăşăminte Moosbierbaum din Austria a intrat în funcţiune o nouă instalaţie de acid sulfuric, cu o capacitate de 140 000 t/an, care va înlocui vechea instalaţie, cu o capacitate de 50 000 t/an. Complexul mai conţine instalaţii pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 40 000 t/an P_2O_5, a superfosfatului simplu, cu o capacitate de 24 000 t/an P_2O_5, a superfosfatului triplu, cu o capacitate de 54 000 t/an P_2O_5 şi a îngrăşămintelor NPK, cu o capacitate de 200 000 t/an.

Sulphur nr. 163, noiemb.-dec. 1982, p. 12.

L.B.

Societatea Toray Industries din Japonia, cea mai mare producătoare de fibre carbon, şi Societatea Elf Aquitaine din Franţa au semnat o convenţie pentru construirea unei instalaţii de fibre carbon la Lacq. Proiectul de construcţie cuprinde două faze. Prima va fi terminată în anul 1984 şi va cuprinde utilaje capabile să producă 300 t/an fibre carbon. În faza a doua care va fi realizată în anul 1987 capacitatea instalaţiei va ajunge la 600 t/an şi va intra în funcţiune şi o instalaţie de poliacrilonitril, materie primă necesară fabricării fibrelor carbon.

ECN nr. 1052, oct. 1982, p. 30.

L.B.

Societatea Gujarat Alkali, în colaborare cu o firmă japoneză vor construi o instalaţie pentru producerea clorometanilor, care va intra în funcţiune în anul 1984. De asemenea, instalaţia de cianură de sodiu a societăţii Gujacat Alkali va intra curînd în funcţiune, iar faza a doua a instalaţiei de sodă caustică, care este în construcţie, va fi terminată la sfîrşitul anului 1983. La intrarea în funcţiune a ultimei instalaţii, capacitatea totală a societăţii, pentru fabricarea sodei caustice, va fi de 103 000 t/an.

ECN nr. 1052, oct. 1982, p. 30.

L.B.

În R. S. Cehoslovacă, societatea Deutsche Babcock va construi o instalaţie pentru producerea tripolifosfatului de sodiu-materie primă pentru detergenţi — cu o capacitate de 30 000 t/an. Instalaţia va costa 30 mil. DM şi va intra în funcţiune în anul 1985.

ECN nr. 1054, oct. 1982, p. 25.

L.B.

În Grecia, la Thessaloniki, societatea Kaltenbach-Thuring va moderniza instalaţia existentă de granulare a azotatului de calciu şi amoniu (CAN). Lucrările de modernizare includ modificarea sistemului de neutralizare, a procesului de tratare a aburului pentru recuperarea amoniacului şi a azotatului de amoniu, a sistemului de concentrare a soluţiei de azotat de amoniu şi de reciclare a efluenţilor lichizi din secţia de granulare.

ECN nr. 1053, oct. 1982, p. 29.

L.B.

Societatea Indian Petrochemicals Corporation (IPCL) a propus un program masiv de dezvoltare şi diversificare care va consta din cinci noi proiecte, cheltuielile totale ajungînd la 250 mil. dolari. Noile proiecte se referă la următoarele: producerea a 25 000 t/an polipropilenă şi 6 000 t/an diizobutilenă, extinderea capacităţii instalaţiei de xileni de la 40 500 la 95 500 t/an, fabricarea adiţională a 12 000 t/an fibre acrilice, extinderea instalaţiei de LAB de la 30 000 la 43 500 t/an şi extinderea instalaţiei de DMT, în două faze, întîi de la 24 000 la 30 000 t/an şi apoi pînă la 40 000 t/an.

ECN nr. 1056, noiemb. 1982, p. 25.

L.B.

În India, Societatea Fertilizers and Chemicals Travancore (FACT) va construi o nouă instalaţie de caprolactamă, care va avea o capacitate de 50 000 t/an şi va cuprinde întregul lanţ de producţie: hidrogenarea benzenului, oxidarea ciclohexanului, producerea sulfatului de hidroxilamină şi a caprolactamei.

ECN nr. 1055, oct. 1982, p. 25.

L.B.

La începutul anului 1983 va începe faza a doua de extindere a instalaţiei de stiren Cos-Mar de la Carville a societăţilor American Petrofina şi Borg-Warner. Această fază cuprinde o nouă instalaţie de dehidrogenare şi modificarea unei părţi a instalaţiei existente, care va duce la o economie în consumul de energie şi la o extindere a producţiei de stiren cu 90 000 t/an.

ECN nr. 1055, oct. 1982, p. 26.

L.B.

Societatea Bofors Nobel Chematur, o filială a societăţii Bofors Group din Suedia, a semnat o convenţie cu Societatea Tamil Nadu Industrial Development Corporation (Tidco) din India pentru construcţia unei instalaţii de explozivi, la 150 km de Madras. Instalaţia va produce 12 000 t/an dinamită, care va fi utilizată în mine, construcţii etc. Datorită creşterii necesarului de energie, se va extinde exploatarea minelor de cărbuni din India, ceea ce va necesita o cantitate mare de explozivi.

ECN nr. 1055, oct. 1982, p. 26.

L.B.

Societatea Produits Chimiques Henkel din Canada a planificat o extindere în valoare de 1,2 mil. dolari a uzinelor sale din Ville d'Anjou, pentru a produce materiale de bază pentru cosmetice. Instalaţia existentă produce sulfaţi de alcooli graşi, iar cele care vor fi construite vor produce alte materiale de bază, cum sînt: sulfosuccinaţii şi eteri sulfaţii, care în prezent sînt importaţi din R. F. Germania. Intrarea în producţie a extinderilor este prevăzută pentru acest an.

ECN nr. 1054, oct. 1982, p. 25.

L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

Producția și exportul de săruri de potasiu au crescut continuu în Uniunea Sovietică, în ultimii ani. Exportul total de săruri de potasiu a atins, în anul 1981, 3 mil. t K_2O, marcînd o creștere de 10,2% față de anul 1980, cînd a atins 2,73 mil.t K_2O. Producția totală de săruri de potasiu a atins în Uniunea Sovietică 8,4% mil.t K_2O în anul 1981, față de 8,06 mil.t K_2O, în anul 1980.

Dintre țările socialiste, principalul importator de săruri de potasiu din Uniunea Sovietică a fost Polonia, al cărei import a atins 1 320 000 t K_2O, în 1981, respectiv, cu 260 000 t mai mult decît în anul 1980. Tot în anul 1981, Bulgaria a importat din Uniunea Sovietică 102 000 t K_2O, Ungaria 362 000 t K_2O, Cehoslovacia 164 000 t K_2O și Iugoslavia 108 000 t K_2O. Exportul de săruri potasice din Uniunea Sovietică în țările vest-europene a atins, în anul 1981, 447 000 t K_2O, din care Austria a importat 43 000 t K_2O, Belgia 133 000 t K_2O, Finlanda 59 000 t K_2O, Franța 26 000 t K_2O, Italia 88 000 t K_2O, Olanda 42 000 t K_2O, Suedia 31 000 t K_2O și Anglia 30 000 t K_2O.

În țările Americii Latine, Uniunea Sovietică a exportat, în 1981, 153 000 t K_2O, din care 49 000 t K_2O în Brazilia și 100 000 t K_2O în Cuba.

În Asia, volumul exportului de săruri potasice din Uniunea Sovietică a atins, în 1981, 267 000 t K_2O din care Japonia a importat 116 000 t K_2O, R.P. Coreea 41 000 t K_2O și India 35 000 t K_2O.

În Uniunea Sovietică, în actualul plan cincinal, se prevede construirea a peste 150 noi instalații pentru fabricarea îngrășămintelor, cu o capacitate totală de producție de peste 8 mil.t/an. În cadrul acestui program, se vor construi instalații de amoniac, cu o capacitate de producție de 6,1 mil. t/an, instalații de acid sulfuric, cu o capacitate totală de producție de 4,2 mil. t/an, precum și instalații pentru obținerea sulfului elementar, cu o capacitate de producție de 2 mil. t/an.

În anul 1981, producția de îngrășăminte chimice a crescut cu 6,3%, față de anul 1980, cea de antidăunători, cu 13%, cea de amoniac cu 7,3% și cea de acid sulfuric cu 8,7%.

★

R.P. Chineză

La Nantong, în R. P. Chineză, se construiește o instalație pentru fabricarea fibrelor poliesterice, cu o capacitate de producție de 4700 t/an, ce va fi pusă în funcțiune în anul 1984. Tehnologia acestei instalații a fost contractată cu firma vest-germană Zimmer. Această instalație este cea de-a treia unitate ce se realizează în R. P. Chineză cu concursul firmei Zimmer. Prima, pusă în funcțiune recent la Beijing, dispune de o capacitate de producție de 40 000 t/an fibre polieteric, iar cea de-a doua, ce se va pune în funcțiune la sfîrșitul anului viitor, va dispune, într-o primă etapă, de o capacitate de producție de 600 t/zi fibre poliesterice.

★

R.D. Germană

În R. D. Germană, în actualul plan cincinal, a fost inițiat un amplu program de modernizare și dezvoltare a producției de fibre chimice, care să satisfacă necesarul industriei textile, mereu în creștere, întrucît ponderea fibrelor de vîscoză și a celor poliamidice este foarte mare în consumul total de fibre al acestei țări.

Principalul producător de fire și fibre de vîscoză, Combinatul Wilhelm Piek, a fost în întregime modernizat. Ca urmare a acestei acțiuni, capacitatea de producție al acestuia a fost mărită cu 7000 t/an.

O altă unitate mare producătoare de fibre, și anume Combinatul Herbert Warnke, și-a modernizat instalațiile de fibre poliesterice. Cu prilejul acestei acțiuni, s-au introdus sortimente noi de fire și fibre, de calități superioare și s-a mărit capacitatea de producție cu 25%.

La o altă uzină chimică, amplasată la Premnitz, în cadrul acțiunii de dezvoltare și modernizare, s-au introdus noi sortimente de fibre, foarte rezistente și cu o inflamabilitate redusă.

Industria de potasiu a R. D. Germane ocupă, din punctul de vedere al volumului producției, locul al III-lea în lume după Uniunea Sovietică și Canada.

Exploatările de săruri de potasiu au început în această regiune încă din anul 1857. La nivelul anului 1952, producția de săruri de potasiu a R. D. Germane a atins 1 230 000 t, pentru a crește la 2 419 000 t, în 1970, la 3 405 000 t, în 1980, și, respectiv, la 3 405 000 t, în anul 1981.

Cea mai importantă mină echipată cu instalațiile de flotație aferente, se află la Zielitz și a produs, în anul 1981, 840 000 t K_2O, respectiv, circa un sfert din întreaga producție de săruri de potasiu a R. D. Germane.

Minereul extras este măcinat în bulgări de maximum 30 cm, în subteran, și apoi transportat la suprafață, la instalația de flotație, cu un debit de 1000 t/h. Aici, minereul este măcinat, în continuare, pînă la o granulație de sub 1 mm și apoi introdus în instalații de flotație, operație care decurge în 3 trepte. Din prima treaptă rezultă o clorură de potasiu, cu 55% K_2O, iar din ultimele 2, cu 60% K_2O. Reziduul solid rezultat de la flotație, conținînd în principal clorură de sodiu, este trimis, cu ajutorul unei benzi transportoare, la o haldă, amplasată la circa 5 km de instalație.

Clorura de potasiu este separată din mediul de flotație cu ajutorul unor hidrocicloane, din care pulberile, cu dimensiuni de sub 0,125 mm, sînt trimise la o instalație de aglomerare, în timp ce particulele cu mărimi între 0,125 și 1 mm, după filtrare și uscare, sînt depozitate în buncăre.

Instalația de aglomerare a pulberilor cuprinde 6 linii individuale, din care 4 sînt tot timpul în funcțiune. Pulberile fine de clorură de potasiu sînt încălzite la temperatura de 200°C, pentru arderea aminelor folosite în procesul de flotație, și reținute în mari cantități pe suprafața acestora. După încălzire, clorura de potasiu este introdusă în tambure rotative, în care pulberile se aglomerează.

După aglomerare, sînt trecute printr-un alt tambur rotativ, menit să rotunjească muchiile ascuțite ale acestora, și apoi umezite, pentru ca pulberea fină, ce aderă pe suprafețele granulelor, să se dizolve. Granulele astfel preparate sînt trecute printr-un curent de aer cald, pentru a se usca, și apoi printr-un curent de aer rece, care separă pulberile fine ce au aderat pe suprafața granulelor, fără să fi pătruns în masa acestora.

Pentru manipularea mai ușoară a granulelor în timpul uscării, se adaugă mici cantități de ulei mineral, care formează un film foarte subție pe suprafața lor, împiedecînd aglomerarea. Instalația descrisă produce trei sorturi de granule:

- granule-standard, cu mărimi între 1 și 4 mm;
- granule brute, cu mărimi între 1 și 3 mm;
- granule speciale, cu mărimi între 2 și 4 mm.

Capacitatea de producție a instalației este de 2 400 t/zi, asigurată de 6 linii a 20 t/h fiecare și funcționînd 20 h. Capacitatea anuală de clorură de potasiu granulată este de 750 000 t, respectiv 450 000 t K_2O.

★

R.S.F. Iugoslavia

În portul Sibenik, din Iugoslavia, s-a construit, in 1982, un terminal pentru depozitarea rocilor fosfatice din import, cu o capacitate de manipulare de un milion de tone anual. Amenajarea acestui terminal a fost determinată, în principal, de necesitatea aprovizionării cu roci fosfatice a instalațiilor de îngrășăminte chimice de la Kutina, unde, în acest an, vor fi puse în funcțiune, printre alte instalații noi, și o instalație de acid fosforic, cu o capacitate de producție de 160 000 t/an P_2O_5, precum și o instalație de îngrășăminte complexe, cu o capacitate de producție de 530 000 t/an, pentru care vor fi necesare circa 600 000 t/an roci fosfatice, din import.

Restul capacității terminalului din portul Sibenik va fi utilizat pentru aprovizionarea cu roci fosfatice a unei noi instalații de acid fosforic, de 50 000 t/an P_2O_5, și a alteia, de 75 000 t/an P_2O_5, care, la rîndul lor, vor deservi trei noi instalații de îngrășăminte complexe, cu următoarele capacități de producție: 200 000 t/an, 100 000 t/an și 264 000 t/an, la Sabac.

Importul de roci fosfatice al Iugoslaviei, în anul 1981, a atins 1 276 000 t, din care 703 000 t au fost importate din Togo, 238 000 t din Maroc și 121 000 t din Iordania.

M.L.

recenzie

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Fe. Organoiron Compounds. A 5. Monosubstituted ferrocene derivatives. A 7. Disubstituted ferrocene derivatives. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică.** Fe. **Compuşi organici ai fierului.** A5. **Derivaţi monosubstituiţi ai ferocenului.** A 7. **Derivaţi disubstituiţi ai ferocenului.** Springer Verlag, Berlin, 1981.

Descrierea compuşilor organici ai fierului, aproape în exclusivitate complecşi π, este organizată în trei serii: seria A prezintă derivaţii ferocenului şi cuprinde pînă în prezent şapte volume; seria B — compusă din alte şapte volume, tratează compuşii mononucleari, adică derivaţii care conţin un singur atom de fier în moleculă; seria C — din care au apărut pînă în prezent cinci volume, este dedicată compuşilor binucleari şi polinucleari, deci cu mai mulţi atomi de fier în moleculă. În total deci, au apărut 19 volume consacrate derivaţilor organici ai fierului, compuşi care conţin legături directe fier—carbon. Cifra este impresionantă, dacă ne gîndim că ferocenul a fost descoperit abia în urmă cu treizeci de ani şi că tot conţinutul acestor volume reprezintă de fapt rezultatele cercetărilor efectuate şi publicate în această perioadă. Un asemenea volum de rezultate şi date este semnificativ pentru a ilustra dimensiunile interesului de care se bucură în ultimul timp chimia organometalică în general şi a anumitor metale tranziţionale, printre care şi fierul, în special. Acest interes, în mare măsură pur academic, are şi o justificare practică, datorită orientării cercetărilor amintite spre probleme de cataliză şi sinteză organică fină. Reacţiile moleculelor organice nesaturate cu carbonilii de fier, de exemplu, permit sinteze unice, deosebit de interesante, care deschid căi noi în chimia organică preparativă.

Volumul A 5 tratează derivaţii ferocenului care conţin substituenţi elementoorganici sau organometalici: substituenţi cu sulf (ferocen—tioli, sulfuri, tiocetone, tiocianaţi, sulfoxizi, sulfone, acizi sulfinici şi sulfonici, halogenuri, amide şi esteri ai acizilor sulfonici, compuşi cu grupe SO_2—N, heterocicluri cu sulf); substituenţi cu selen, bor, siliciu, fosfor (fosfine, acizici fosfonici), arsen, stibiu, litiu (ferocenillitiu), metale din grupele a I—VIII-a, inclusiv metale platinice. În multe cazuri este vorba de compuşi destul de exotici prin compoziţia şi structura lor, care asociază nuclee ferocenice cu grupări carboranice, silicoorganice, staniuorganice etc. Volumul se închide cu un index cumulativ, de formule, de 130 de pagini, care include toţi derivaţii ferocenului descrişi în volumele Ferocen A 1 — A 5, ceea ce permite accesul uşor la informaţiile adunate în volumele anterioare şi este de mare utilitate pentru cititor.

Volumul Ferrocen A-7 tratează derivaţii disubstituiţi ai ferocenului, cu grupări organice (alchil, alchenil, alchinil, aril) de tipul $Fe(C_5H_4R)$ (C_5H_4R'), apoi derivaţi funcţionali, ca halogenuri, alcooli, esteri, eteri, acetali, aldehide şi alţi derivaţi înrudiţi, avînd schelet ferocenic. Adeseori, aceşti derivaţi sînt optic-activi, datorită asimetriei moleculare, ceea ce constituie un motiv suplimentar de interes. Este poate surprinzător numărul mare de compuşi din clasele amintite descrişi în literatură, dar dacă se ţine seama de faptul că unii din derivaţii disubstituiţi ai ferocenului catalizează reacţii de policondensare sau manifestă proprietăţi antidetonante la arderea combustibililor în motoare cu explozie, s-au că măresc stabilitatea la lumină şi căldură sau la radiaţii a unor polimeri, sau că unii derivaţi disubstituiţi au servit şi la sinteza unor noi tipuri de polimeri cu nuclee ferocenice în catena macromoleculară, interesul faţă de aceşti compuşi apare pe deplin justificat.

Lucrarea referitoare la chimia organică a ferocenului ilustrează o împletire admirabilă a cercetării fundamentale cu cercetarea aplicativă, dovedind că numai o bază solidă de rezultate şi cunoştinţe obţinute în cercetări cu caracter fundamental poate constitui sursa unor aplicaţii total noi.

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Fe. Organoiron Compounds. B6, B7. Mononuclear Compounds. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Fe. Compuşi fier-organici.** B 6, B 7. **Compuşi mononucleari.** Springer Verlag, Berlin 1981.

Volumul B 6 continuă prezentarea compuşilor mononucleari ai fierului şi conţine combinaţiile în care gruparea organică se leagă de fier prin patru atomi de carbon. Aici se includ derivaţii fier-carbonilici ai butadienei. Prezentarea este continuată în volumul B 7 cu derivaţi ai ciclobutadienei şi ciclopentadienei. Derivatul butadienei $C_4H_6Fe(CO)_3$ este demn de remarcat prin faptul că a fost sintetizat încă în 1930, cu mult înainte de descoperirea ferocenului şi a fost printre primii compuşi organici ai fierului descrişi în literatură, devenind prototipul unei clase extrem de vaste de compuşi. Bineînţeles că la data descoperirii acestei combinaţii semnificaţia noului compus nu a fost înţeleasă şi multă vreme acest derivat a rămas o curiozitate de laborator. Derivatul ciclobutadienei $C_4H_4Fe(CO)_3$ a marcat de asemenea un punct de referinţă în chimia organică, fiind primul compus în care această hidrocarbură a putut fi stabilizată prin coordinare la un metal tranziţional, după numeroase încercări eşuate de a o prepara, folosindu-se fără succes metodele tradiţionale ale chimiei organice. Acest compus al ciclobutadienei cu fierul este deosebit de interesant şi pentru faptul că manifestă caracter aromatic în numeroase reacţii, permiţînd dezvoltarea unui vast capitol în chimia organică. Printre compuşii descrişi în volumul recenzat, se remarcă apoi datorită structurilor lor spectaculoase, derivaţii în care heterocicluri cu bor, siliciu, germaniu, azot, fosfor, arsen, sulf, se leagă de atomul de fier prin patru atomi de carbon. Volumul conţine şi date despre complecşii ciclopentadienei şi ciclopentanonei cu fierul, care se formează adeseori prin reacţii total neaşteptate.

Cele două volume recenzate pot fi consultate cu interes chiar de chimişti care nu lucrează în domeniul chimiei organometalice. Pentru specialişti volumele sînt deosebit de utile prin informaţia pe care o sistematizează.

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Fe. Organoiron Compounds. C4, C5. Binuclear Compounds. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Fe. Compuşi fier-organici.** C 4, C 5. **Compuşi binucleari.** Springer Verlag, Berlin, 1981.

Volumele C 4 şi C 5 fac parte din seria de volume consacrate compuşilor organici ai fierului. Volumele acestei serii se succed într-un ritm impresionant, ceea ce dovedeşte intenţia Institutului Gmelin de a încheia într-un timp relativ scurt tratarea completă a unei clase de combinaţii organometalice care se bucură de mult interes din partea cercetătorilor. Volumul C 4 tratează derivaţii binucleari ai fierului, printre care se numără numeroşi compuşi cu structuri deosebit de interesante, conţinînd legături Fe—Fe şi punţi de sulf, seleniu, telur, fosfor, siliciu, germaniu, staniu etc., de o foarte mare diversitate. Cei mai numeroşi sînt derivaţii dimerului $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$.

Volumul C 5 continuă această prezentare cu derivaţii binucleari ai unor cicluri de 5, 6, 7 şi 8 atomi de carbon, legate la atomii de fier în moduri foarte variate. Consultarea volumelor recenzate impresionează cititorul (mai ales pe cel puţin familiarizat cu domeniul tratat) prin marea diversitate structurală posibilă în chimia combinaţiilor organice ale fierului şi prin efortul deosebit depus de chimiştii sinteticieni în prepararea unui număr atît de mare de compuşi de acest tip. Stabilirea structurilor — adeseori neobişnuite şi neaşteptate — ale derivaţilor fier-organici descrişi a necesitat utilizarea pe scară largă a întregului arsenal de metode fizico-chimice de care dispune chimia modernă, în special difracţia de raze X — care permite stabilirea exactă a poziţiilor atomilor în moleculă, a distanţelor interatomice şi a unghiurilor de legătură. Fără contribuţia metodelor de investigare structurală nici progresele chimiei preparative a compuşilor fier-organici nu ar fi fost posibile.

Volumele sînt bogat ilustrate cu formule structurale, realizate excelent din punct de vedere grafic, fără de care nu ar putea fi concepută prezentarea unor structuri complexe, care nu pot fi descrise adecvat numai prin denumire. Volumele acoperă exhaustiv literatura de specialitate, pînă la zi.

I. HAIDUC

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Evaluarea diferitelor deplasări ale temperaturii de fierbere a unor hidrocarburi cu puncte ridicate de fierbere în timpul distilării sub presiune normală sau sub vid. La repartizarea uleiurilor minerale după domenii de fierbere, aceste repartiţii, stabilite prin analize sub vid, sînt recalculate pentru condiţii de presiune normală. Deşi există diferite metode pentru asemenea recalculări, rezultatele obţinute nu sînt concludente. La trecerea distilărilor în laborator sau în industrie de la condiţii de presiune normală la condiţii de vid sau în cazul unor instabilităţi ale condiţiilor de vid pot apare discontinuităţi în ceea ce priveşte compoziţia fracţiunilor. Pe baza relaţiei Clausius-Clapeyron şi a entalpiilor de vaporizare stabilite empiric pentru diferite tipuri de uleiuri minerale, au fost calculate diferenţele de fierbere la diferite presiuni pentru tipuri de structură care fierb la fel la alte presiuni. Aceste diferenţe au valori mari la hidrocarburi cu puncte de fierbere ridicate şi diferenţe mari de presiune.

KEMPE, J. şi JÄGER, G., Chem. Tech. (Leipzig), 34, nr. 11, noiem. 1982, p. 379—383.

E.B.

Rolul stărilor de excitare şi al defectelor structurale la reacţiile activate mecanic între corpuri solide. Influenţa energiei mecanice asupra corpurilor solide duce la modificări în morfologia, structura (inclusiv în structura electronică), în proprietăţile fizice şi chiar în reactivitatea corpurilor solide. Procesele care au loc la prelucrarea mecanică a corpurilor solide sînt foarte complexe şi depind de natura şi intensitatea solicitării mecanice şi de proprietăţile specifice, condiţionate de structura de reţea a corpului solid. O mare importanţă a corpurilor solide excitate mecanic rezidă în reactivitatea lor chimică mărită. O înţelegere aprofundată a cauzei reactivităţii modificate a corpurilor solide după prelucrarea mecanică este posibilă înainte de toate pe baza cercetării structurii reale. Structura reală este o mărime importantă a reactivităţii corpului solid. Fenomene ale interacţiunii dintre energia mecanică şi transformarea materiei au un rol important în natură şi în multe procese tehnologice.

STEINIKE, U. şi LINKE, E., Z. Chem., 22, nr. 11, noiem. 1982, p. 379—401.

A.W.

Studii de relaxare RMN în soluţii de complecşi de metale de tranziţie. 7. Protonarea ionului de vanadil în soluţie apoasă. S-a detectat protonarea ionului de vanadil în soluţie apoasă şi s-a determinat constanta de echilibru a reacţiei $VO^{2+} + H^+ \leftrightarrows VOH^{3+}$ pe cale spectrofotometrică, la 298 K, în (Na, H)ClO_4 6 M. S-a studiat relaxarea transversală a protonilor de apă în soluţii apoase de ioni de vanadil, la frecvenţele de 2,5 şi 100 MHz. Se dă un model pentru interpretarea determinărilor de relaxare, care ia în considerare prezenţa a două poziţii paramagnetice şi cuplarea între ele prin reacţii de schimb protonic. Afirmaţiile contradictorii privind comportarea de relaxare a sistemului au fost reinterpretate şi conciliate prin utilizarea prezentului model. Se introduce o descriere pe baza circuitului electric al schimbului chimic cuplat şi a proceselor de relaxare paramagnetică şi se demonstrează că aceasta este echivalentă cu descrierile bazate pe ecuaţiile Bloch şi pe consideraţii cinetice formale. Se calculează şi se ilustrează pe baza unei nomograme interdependenţa dintre constantele de viteză ale schimbului de protoni şi timpii de relaxare paramagnetică.

NAGYPÁL, I., FÁBIÁN, I. şi CONNICK, R. E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 110, nr. 4, 1982, p. 447—460.

A.W.

Oxidarea complexului Ni(II)oximă cu ioni Co(III) în mediu apos acid. Cinetica oxidării unui complex Ni(II)oximă la specii corespunzătoare Ni(IV) de ioni Co(III) a fost cercetată în mediu de CF_3SO_3H apos la diferite acidităţi, la temperaturi de 10,5—30,6°C. Dependenţa inversă a constantelor de viteză de $[H^-]$ este atribuită următoarei căi de reacţie:

$$CoOH^{+2} + Ni(II)(HL)^{+2} \xrightarrow{k} Co(II) + Ni(III)(H_2L)^{+3} \text{ cu}$$

$$k_2 = 1{,}75 \cdot 10^4\ M^{-1}s^{-1},\ H^{\neq} = 6{,}2\ \text{kcal/mol},$$

$$S^{\neq} = -29{,}6\ \text{cal} \cdot \text{grd/mol}.$$

Pe baza teoriei lui Marcus, care corelează constantele de viteză cu schimbările energiei libere, au fost evaluaţi parametrii autotransformării cuplului Ni(II)/Ni(III) — oximă.

MACARTNEY, D. H. şi McAULEY, A., Can. J. Chem., 60, nr. 20, 15 oct. 1982, p. 2625—2628.

I.S.

Cercetarea catalizatorilor pe bază de metale platinice, depuşi pe un suport. S-a cercetat influenţa naturii catalizatorului asupra procesului de hidrogenare a furfurolului. Drept suport pentru catalizatori s-a utilizat $\gamma - Al_2O_3$, iar drept fază activă — rodiul, ruteniul, platina şi paladiul, cu adaosuri de crom, mangan, cobalt, fier, nichel. S-a stabilit că rezultate optime se obţin cu catalizatorul pe bază de paladiu depus pe alumină. Adăugarea în paladiu a unui alt metal (în cantităţi pînă la 20% în greutate în raport cu paladiul) măreşte viteza procesului de hidrogenare. Se dau caracteristicile fizico-chimice ale catalizatorilor sintetizaţi.

PECENKINA, V. F., ERJANOVA, M. S. şi ZIBROVA, N. A., Izv. Vissih. Ucebn, Zavad., Him. i Him. Tehnol., 25, nr. 11, noiem. 1982, p. 1357—1360.

G.G.

Studiul fizico-chimic al sistemelor wolframat-silicat de calciu şi sodiu. În ultimii ani, în urma creşterii domeniilor de utilizare şi a consumului de wolfram, precum şi a reducerii rezervelor de materii prime, a devenit deosebit de actuală problema valorificării cît mai eficiente a minereurilor de wolfram. În vederea punerii bazelor unor noi tehnologii de valorificare, s-au cercetat diagramele de topire în sistemele Na, $Ca \| WO_4$, $SiO_3(Si_2O_5)$. S-a stabilit că ambele sisteme se caracterizează prin existenţa unor largi domenii de solubilitate limitată a fazelor lichide. A fost efectuat studiul termodinamic al reacţiei $CaWO_4 + Na_2SiO_3 \leftrightarrows CaSiO_3 + Na_2WO_4$ şi au fost trasate diagrama de topire ale sistemului $Na_2O - CaO - WO_3 - SiO_2$ şi o serie de secţiuni caracteristice ale acesteia.

LUPEIKO, T. G., IVLEVA, T. I. şi SAVINA, T. A., J. Neorg. Him., 27, nr. 11, noiemb. 1983, p. 2921—2925.

G.G.

Corelarea solubilităţii alcanilor în apă. Solubilitatea alcanilor în apă descreşte cu cît molecula este mai mare datorită măririi energiei necesare formării unei cavităţi pentru moleculă în solventul coeziv, dar au existat dezacorduri privind proporţionalitatea acestei energii cu volumul sau cu suprafaţa cavităţii. În general se acceptă că energia se corelează mai bine cu suprafaţa cavităţii, determinarea sa putîndu-se face prin mai multe metode. Cel mai plauzibil model pare fi cel care defineşte suprafaţa cavităţii unei molecule în apă ca suprafaţa trasată de centrul unei melecule de apă (admiţînd raza acesteia de 1,5Å) ce se rostogoleşte pe suprafaţa van der Waals a moleculei de alcan. Solubilitatea poate fi corelată de asemenea cu indicele de legătură de ordinul întîi $^1\chi$ al alcanului. Suprafaţa cavităţii şi indicele de legătură sînt dependente de numărul de grupări metil, metilen, metin, şi atomi de carbon cuaternari şi de gradul de ramificare a catenei.

EDWARD, T. J., Can. J. Chem., 60, nr. 20, 15 oct. 1982, p. 2573—2578.

T.S.

Cristalizarea pentaeritritolului. S-a cercetat influenţa vitezei de răcire, a intensităţii agitării şi a gradului de saturare a soluţiei asupra compoziţiei granulometrice a pentaeritritolului separate din soluţie prin procesul de cristalizare discontinuă. S-au stabilit următoarele condiţii optime de cristalizare: viteza de răcire de 40 K/h, intensi-

tatea agitării 250—300 ture/minut, pentru soluţii de pentaeritritol saturate la 80°C. Dimensiunile particulelor produsului cristalin se micşorează brusc, proporţional cu creşterea intensităţii agitării soluţiei şi a vitezei de răcire.

ŽIAK, J. şi NYVLT, J., Chem. Prům., 32(57), nr. 11, noiem. 1982, p. 582—586.

G.G.

I

Precipitarea spontană în sistemu azotat de uranil (2+) — hidroxid de potasiu—acid fosforic—apă. S-a studiat sistemul de precipitare $UO_2(NO_3)_2-KOH-H_3PO_4-H_2O$ (la 298 K) îmbătrînit timp de o zi şi timp de 30 zile. Concentraţia $UO_2(NO_3)_2 = 1\cdot10^{-3}$ mol·dm^{-3}, concentraţia KOH a variat între $1\cdot10^{-6}$ şi $6\cdot10^{-1}$ mol. dm^{-3}, concentraţia H_3PO_4 între $2\cdot10^{-4}$ şi 6.10^{-1} mol·dm^{-3}, iar *p*H-ul între 1,5 şi 11,5. S-au determinat precipitarea şi fazele-limită. Fazele solide $UO_2HPO_4\cdot4H_2O$(s) şi $(UO_2)_3(PO_4)_2$ $8H_2O$ sînt stabile la o concentraţie a KOH de sub 1.10^{-3} mol. dm^{-3}, la *p*H = 1,5—4,0. Uranaţii precipită la un *p*H de peste 9,5. Zona de stabilitate a $KUO_2PO_4\cdot3H_2O$(s) se află la concentraţii mari de KOH şi H_3PO_4. Se dă diagrama de difracţie a razelor X a acestui compus. Conform limitei de precipitare după 30 de zile (condiţii de echilibru) produsul de solubilitate al $KUO_2PO_4\cdot3H_2O$ este dat de relaţia $\log([K^+]\cdot[UO_2^{2+}]) = -26{,}28$ (la I — O mol·dm^{-3}).

PAVKOVIĆ, N., MARKOVIĆ, M. şi KOJIĆ-PRODIĆ, B., Croat. Chem Acta, 55, nr. 4, 15 dec. 1982, p. 393—403.

A.W.

Coeficienţi de activitate în soluţii diluate de neelectroliţi. Coeficienţii de activitate ai unor compuşi în soluţii binare diluate de neelectroliţi au fost determinaţi la 20°C din echilibrele lichid—vapori, cu ajutorul unui aparat de echilibrare statică prin analiza de cromatografie de gaze a fazei vapori la echilibru. Substanţele dizolvate au fost nitrometanul, nitroetanul, 1- şi 2-nitropropanul, acetonitrilul, propionitrilul, acetaţii de etil şi de butil şi ca solvenţi *n*-heptanul şi benzenul. S-a folosit de asemenea tetraclorura de carbon ca solut în compuşii polari menţionaţi consideraţi ca solvenţi. Utilizînd valorile găsite pentru coeficienţii de activitate a solvenţilor, s-au verificat modificările lui Weimer şi Prausnitz şi cele aduse de Blancks şi Prausnitz ecuaţiei Scatchard—Hildebrand în scopul adaptării la amestecuri binare conţinînd un component polar. În plus, s-a constatat că raportul parametrului de interacţiune dipol-dipol indus pentru soluţi polari în doi solvenţi nepolari este aproape constant.

MILANOVA, E. şi CAVE, C. B. G., Can. J. Chem., 60, nr. 21, 1 nov. 1982, p. 2697—2706.

T.S.

Adsorbţia acizilor polifosforici din soluţii pe suprafaţa oxizilor. S-a cercetat adsorbţia acizilor polifosforici din soluţiile apoase pe suprafaţa oxizilor MgO, Al_2O_3, SiO_2 şi Cr_2O_3. S-au determinat parametrii procesului de adsorbţie în funcţie de masa moleculară, structura acizilor şi natura chimică a adsorbantului. S-a stabilit că adsorbţia acizilor polifosforici, în general, decurge în conformitate cu teoria generală a adsorbţiei polimerilor. Pentru toate soluţiile de acizi polifosforici cercetate se respectă legea generală a creşterii valorii indicilor de adsorbţie proporţional cu bazicitatea oxidului.

SIROTKIN, O.S., JENJURIST, I. A., SAIFULLIN, R. S. şi KUZNEŢOV, E. V., Izv. Vîşşih. Ucebn. Zavad., Him. i Him. Tehnol., 25, nr. 11, noiem. 1982, p. 1361—1363.

G.G.

Influenţa temperaturii asupra adsorbţiei unor substanţe superficial-active la interfaţa apă/hexan de soluţie miscelară. Într-o lucrare recentă, autorii au cercetat adsorbţia clorurii de dodecilamoniu (CDA) la interfaţa apă/aer măsurînd tensiunea la suprafaţă a soluţiei ca funcţie de temperatură la diferite concentraţii în jurul concentraţiei miscelare critice (cmc). Scopul prezentei lucrări este confirmarea validităţii interpretării termodinamice a adsorbţiei din soluţie miscelară şi observarea diferenţei comportării peliculei adsorbite la interfaţa apă/hexan faţă de cea a miceliilor. Ca agenţi tensio-activi au fost luaţi CDA şi sulfatul de dodecil-sodiu (SDS) la care peliculele adsorbite la interfaţa apă/hexan au fost investigate în domeniul de concentraţii sub cmc. Tensiunea interfacială a fost măsurată ca funcţie de temperatură la diferite concentraţii în jur de cmc. Modificările termodinamice de cantitate asociate cu adsorbţia din soluţia miscelară au fost evaluate prin aplicarea unor ecuaţii termodinamice şi comparate cu modificările corespunzătoare la CDC la interfaţa apă/aer. S-a observat că comportarea miceliilor în domeniu limitat de concentraţii este controlată de temperatură şi presiune şi prezintă asemănare cu cea a peliculei adsorbite la interfaţă. Entropiile şi energiile micelei şi peliculei adsorbite sînt mai mici cînd în sistem este prezent hexanul.

YAMANAKA, M., ARATONO, M., IYOTA, H., MOTOMURA, K. şi MATUURA, R., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 9, sept. 1982, p. 2744—2748.

E.B.

Efectul cîmpului electric extern asupra fotochimiei *x*-ftalocianinei în heptan. Se descrie un sistem care permite determinarea fotoeficacităţii particulelor de pigment în solvenţi cu constantă dielectrică mică, în funcţie de cîmpul electric. În acest sistem purtătorii de sarcină sînt moleculari sau particule, iar curentul fotoindus este funcţie de concentraţia oxigenului dizolvat. S-a determinat că eficacitatea cuantică maximă este de 23% în cîmp electric puternic (2×10^5 V/cm) şi la intensităţi mici ale luminii, în cazul particulelor de *x*-ftalocianină în heptan. Încercările de captare a spinului în acest sistem arată formarea asociată a unui aduct de spin nitrononă şi alchilperoxid de α-fenil-N-*terţ*-butilnitronă. Cei doi aducţi sînt neutri şi acest sistem nu este potrivit pentru detectarea radicalilor ionici trapaţi.

HARBOUR, J. R. şi ISSLER, S. L., Can. J. Chem., 60, nr. 21, 1 noiem. 1982, p. 2734—2739.

T.S.

Oxidarea acetaldehidei la acid acetic catalizată de acetat de mangan. În articol este examinată contribuţia diferitor autori la studiul mecanismului reacţiei de oxidare a acetaldehidei la acid acetic catalizată de acetat de mangan. În acest context sînt discutate lucrările din ultimii ani cu privire la formarea acetaldehid-monoperacetatului şi descompunerea acestuia, precum şi descompunerea acidului peracetic, care intervin în cursul reacţiilor de propagare. Interesante sînt prezentările reacţiilor de terminare a catenei radicalice, un domeniu unde nu există multe informaţii experimentale. În continuare sînt prezentate recentele contribuţii la studiul sistemului catalitic şi al tipului de coordinaţie şi de asociaţie pe care metalul îl manifestă în prezenţă de soluţie de acid acetic şi în prezenţă de apă. Sînt arătate contribuţiile teoretice privind influenţele asupra selectivităţii reacţiei de către catalizatori micşti ai diferitelor metale tranziţionale. În continuare sînt discutate informaţiile din literatură cu privire la cinetica reacţiei, confruntîndu-se lucrările experimentale cunoscute cu lucrările experimentale şi teoretice mai recente.

COLOMBO, F. şi RIVOLTA, L., Ing. Chim. Ital., 18, nr. 9—10, sept.-oct. 1982, p. 68—84.

E.B.

Cinetica hidratării fotochimice a hexacianoferatului (II). Autorii au studiat cinetica fotohidratării hexacianoferatului (II) în soluţie apoasă (în mediu alcalin, neutru şi acid), sub acţiunea iradierii cu 365 nm, prin determinarea potenţiometrică a ionului cianură şi a *p*H-lui, precum şi prin metoda spectrofotometrică. Fotohidratarea în mediu alcalin poate fi descrisă, cu o bună concordanţă, printr-o schemă foarte simplă. La *p*H = 11,0 (la temperatura T = 298 ± 0,1 K), valorile constantelor sînt următoarele: $\varnothing = 0{,}8-1{,}0$, $k_6 = 3{,}0\pm0{,}5\cdot10^{-8}$ s^{-1}, $k_{-6} =$

$= 1,5 \pm 0,2$ mol^{-1} dm^3 s^{-1}. Descrierea fotohidratării în mediu neutru necesită lărgirea modelului prin reacția $[Fe(CN)_5H_2O]^{3-} + HCN$ ($k' = 3,33 \cdot 10^2$ mol$^{-1} \cdot$ dm$^3 \cdot$ s^{-1}). Randamentul cuantic al fotohidratării în soluție acidă poate fi calculat prin combinarea valorilor ø ale complecșilor diferit protonați. S-a dat o interpretare reversibilității fotohidratării în soluții alcaline și neutre.

GÁSPÁR, V. și BECK, M. T., Magy. Kém. Folyoirat, **88**, nr. 10, oct. 1982. p. 433—437.

A.W.

Cinetica de hidratare în fază gazoasă a acetilenei pe molibdat de cobalt. Hidratarea acetilenei la acetaldehidă, în fază gazoasă, pe molibdat de cobalt pe suport de γ-alumină are loc cu selectivitate ridicată, într-un interval larg de temperaturi, presiuni, viteze spațiale ale gazului și raporturi molare ale reactanților. Acetilena adsorbită pe suprafața catalizatorului poate suferi și o reacție colaterală de polimerizare și reticulare cu formare de cupren. La temperaturi mai ridicate se pot forma și alte produse secundare, ca: CO, CO_2, metan, crotonaldehidă, acid acetic. Ca urmare, pentru optimizarea condițiilor de reacție este importantă cunoașterea mecanismului reacției și parametrii cinetici care îl determină. Autorii au interpretat studiul cinetic al reacției de hidratare a acetilenei la acetaldehidă în fază gazoasă pe un catalizator industrial Harshaw HT-300 S (3% CoO, 13% MoO_2 pe γ-Al_2O_3), într-un microreactor, la temperatura de 280°C pentru ca selectivitatea la acetaldehidă să fie practic totală. Ecuația care este în cel mai bun acord cu datele experimentale este: $P_{H_2O}/v_0 = 1/k_1' + K_1 P_{C_2H_2}/k_1'$, cu un indice de corelare de $r = 0,903$. Viteza inițială a reacției poate fi exprimată prin ecuația: $v^0 = kP_{C_2H_2} \cdot P_{H_2O}$, cu $k = 0,2574$ mmol m$^{-2} \cdot$ h$^{-1} \cdot$ atm^{-2}. Această reacție este în acord cu un mecanism care prevede că etapa determinantă de viteză este reacția bimoleculară între C_2H_2 și H_2O, ambii reactanți slab adsorbiți pe suprafața catalizatorului. Aplicînd ecuația lui Arrhenius a fost calculată energia de activare a reacției de hidratare a acetilenei pe catalizatorul Haershaw HT-300 S în intervalul de temperatură 280—320°C obținîndu-se valoarea $\Delta E = 16\,965$ cal/mol.

ALBANESI, G. și MOGGI, P., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 10, oct. 1982, p. 629—633.

E.B.

Model matematic al unei pastile de catalizator. Dezvoltarea unui algoritm pentru calculul profilului de concentrație și de temperatură în interiorul unei pastile sferice în prezență de mai multe reacții chimice. 1. O aproximare care să folosească integrarea ecuațiilor pentru descrierea comportamentului unui reactor eterogen gaz-solid este irealizabilă în practică atît din cauza dificultăților matematice, cît și prin imposibilitatea de a atribui valori în bună parte valabile coeficienților modelului. Termenii ecuațiilor modelului sînt funcții ale profilelor de temperatură și de concentrație care se stabilesc în interiorul pastilelor de catalizator. În articol este formulat un model matematic pentru calcularea profilelor de concentrații și de temperaturi din interiorul unei pastile de catalizator de geometrie sferică, cu condiții superficiale cunoscute. Structura modelului reduce dimensiunile problemei și ușurează găsirea soluției. În scopul verificării valabilității modelului și a limitării algoritmului propus au fost examinate cîteva exemple aplicative: oxidarea catalitică a dioxidului de sulf la trioxid de sulf: reacția de alchilare cu propenă a benzenului, cumenului și diizopropilbenzenului; reacția principală a procesului de oxidare a metanolului la formaldehidă. Se conclude că algoritmul prezentat este simplu la programare; este aplicabil la calculul eficienței pastilelor de catalizator în prezența unui număr limitat de reacții și cu numere Thiele nu prea mari. În prezența de reacții rapide care tind să consume complet unul sau mai mulți reactanți în interiorul pastilei de catalizator, metoda devine nesigură.

PAGANI, G. și ANDRIGO, P., Ing. Chim. Ital., **18**, nr. 9—10, sept.-oct. 1982, p. 61—67.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Aplicarea metodelor electrochimice de analiză în controlul compoziției metalelor și aliajelor. Se analizează aplicarea metodelor electrochimice de analiză în controlul produselor finite ale întreprinderilor industriale, în elaborarea unor noi materiale siderurgice și din domeniul metalurgiei neferoase și, de asemenea, în producerea etaloanelor. În general, în metalurgie, aplicarea procedeelor electrochimice de analiză permite determinarea majorității elementelor pînă la valori inferioare de 10^{-7}—10^{-6}%. Se analizează comparativ eficiența metodelor curente de analiză electrochimică și se face o prognoză cu privire la dezvoltarea acestora.

NEIMAN, E. I., Zav. Lab., **48**, nr. 11, noiem. 1983, p. 20—22.

G.G.

Determinarea spectrofotometrică a hexacianoferatului (III) folosind un material coagulat preparat din rășini schimbătoare de anioni și cationi fin divizate. Se prezintă o metodă simplă și sensibilă pentru determinarea hexacianoferatului (III). Metoda se bazează pe o concentrare prealabilă a ionului hexacianoferat (III) pe un material coagulat preparat din rășini schimbătoare de ioni, anume Amberlyst 15 și A-27 în forme RSO_3H și $RN(CH_3)_2Cl$. Suspensiile de anionit și de cationit au fost preparate după metode publicate anterior de unii din autori și amestecate în raport de cationit: anionit de 1 : 2, cînd coagularea materialului este completă. Hexacianoferatul (III) fixat pe rășină este trecut în albastrul lui Turnbull prin tratare cu o soluție de sulfat de amoniu și fier (II). Compusul colorat din rășină este determinat apoi cu ajutorul unui densitometru echipat cu un linearizator. Se obține o absorbanță constantă pentru domeniul de *p*H de 1—12. Devierea relativă standard este 2,4% pentru 1,2 μmol dm^{-3}. Dintre diferiți ioni străini prezenți, interferează cupru (II). Interferența poate fi, însă, înlăturată prin adăugare de EDTA. Hexacianoferatul (II) dă aceeași culoare ca hexacinoferatul (III), astfel încît în prezența celor doi ioni se determină suma lor.

SUZUKI, K., PARK, G., OHZEKI, K. și KAMBARA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 9, sept. 1982, p. 2851—2853.

E.B.

Determinarea spectrofotometrică a siliciului în acid sulfuric concentrat. Instalațiile pentru producerea acidului sulfuric de înaltă puritate se confecționează din sticlă de cuarț și, din această cauză, prezintă o deosebită importanță metodele de determinare a siliciului aflat ca impuritate în acidul sulfuric concentrat, de puritate avansată. Autorii au pus la punct o nouă metodă de determinare spectrofotometrică a urmelor de Si în H_2SO_4, bazată pe reacția cu colorantul „verde strălucitor", cu care Si formează un asociat ionic, la un raport molar de 1:6. În soluție de acetonă, coeficientul molar de absorbție al asociatului arătat, la 630 nm, are valoarea de $4,38.10^5$. Prin metoda de analiză elaborată, se pot determina cantități de ordinul pînă la 10^{-5}% Si în H_2SO_4.

ȚIGANOVA, Z. F., LEBEDEVA, L. I. și NESTEROVA, M. D., Zav. Lab., **48**, nr. 11, noiem. 1982, p. 25—27.

G.G.

Stadiul și tendințele de dezvoltare ale comparării ajutate prin computere dintre spectrele de infraroșu. Perfecționarea aparaturii și a tehnicii de calcul face tot mai atrăgătoare pentru chimist sistemele spectroscopice de memorare și de căutare. Obiectivul propriu-zis, identificarea unei substanțe necunoscute prin compararea spectrelor, este tot mai mult lărgită prin posibilitatea determinării clasei de substanțe. În acest domeniu, un stoc de date echilibrate în privința calității și compoziției lor este de o importanță fundamentală. Rezultatele obținute necesită o examinare critică din partea beneficiarului. Ele îi deschid rapid căi de soluționare noi, probabil neprevizibile. În acest sens, asemenea sisteme nu trebuie considerate auto-

matisme, chiar dacă decurg automat începînd de la tragerea spectrelor. Caracterul lor interactiv ar trebui păstrat chiar în cursul dezvoltării viitoare.

SCHAARSCHMIDT, K., Z. Chem., **22**, nr. 12, dec. 1982, p. 438—445.

A.W.

Folosirea silicagelurilor modificate în analitica fungicidelor. 1. Preparare şi experienţe preliminare. S-a studiat utilizarea silicagelurilor conţinînd grupe funcţionale organice legate covalent în cromatografia pe strat subţire, pentru separarea impurităţilor din dinitrooctilfenilcrotonat şi respectiv mononitrooctilfenilcrotonat, cu acţiune fungicidă. Autorii au stabilit că silicagelurile modificate superficial cu grupe clorpropil şi clormetil prezintă caracteristici cromatografice similare cu cele ale silicagelului impregnat cu ulei de parafină. Silicagelul conţinînd pe suprafaţa lui grupe de aminopropil nu a putut fi utilizat pentru separarea menţionată din cauza reactivităţii sale adsorbtive prea mari.

CSERHÁTI, Z., BORBÉLY-KUSZMANN, A. şi DÉVAI, M., Magy. Kém. Folyóirat, **88**, nr. 10, oct. 1982, p. 451—456.

A.W.

Separarea şi identificarea hidrocarburilor aromatice policiclice din uleiuri minerale. Se descrie o metodă de cromatografie de gaze de înaltă rezoluţie cuplată cu spectrometria de masă, care serveşte la separarea şi identificarea hidrocarburilor aromatice polinucleare în uleiuri şi lubrifianţi. Tehnicile de lucru folosite au fost cromatografia de adsorbţie şi cromatografia de permeabilitate—adsorbţie pe gel. Proba de ulei este fracţionată iniţial pe o coloană cu gel de silice. Fracţiunea îmbogăţită în produse aromatice este eluată pe Sephadex LH 20 pentru eliminarea alchilbenzenilor. Prin separarea pe o coloană capilară de sticlă cu siliconi OVI şi SE 54, au fost puse în evidenţă toate clasele de compuşi cu 3 pînă la 7 cicluri.

CASALINI, A., GALTIERI, A. şi MASCHERPA, A., Riv. dei Comb., **36**, nr. 8—9, aug.-sept. 1982, p. 241—245.

T.S.

Optimarea măsurătorilor de spectrometrie atomică în plasmă cuplată inductiv, în baza exemplului cuprului. S-a studiat influenţa energiei plasmei, a înălţimii de observare în flacără, a presiunii gazului purtător şi a debitului de alimentare a probei asupra intensităţii liniilor de emisie, a raportului linie: fond şi a preciziei măsurătorilor, în baza exemplului liniei atomice Cu 324,75 nm şi a liniei ionice Cu 224,70 nm. Condiţii optime se realizează la o energie redusă a plasmei şi o presiune ridicată a gazului purtător. Cu creşterea debitului de alimentare a probei, precizia scade. Printr-un număr de peste trei determinări ale înălţimii peak-ului pentru fiecare analiză, precizia nu creşte simţitor. Limita de detecţie ($3\delta_B$) este de 0,7 μg Cu/l. Parametrii optimi trebuie stabiliţi pentru fiecare element (în cazul mai multor linii la un element, pentru fiecare linie).

MARQUARDT, D., LÜDERITZ, P., GROSSER, J. şi GLATZEL, E., Z. Chem., **22**, nr. 11, noiem. 1982, p. 402—405.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obţinerea apei oxigenate prin reducerea catodică a oxigenului. Influenţa compoziţiei electrolitului asupra randamentului de curent pentru producerea apei oxigenate. S-a cercetat reducerea catodică a oxigenului pînă la apă oxigenată cu electrozi de difuziune şi s-a stabilit că randamentul de curent al procesului de formare a apei oxigenate scade proporţional cu creşterea conţinutului ionilor de hidroxid şi de peroxid în electrolit. De asemenea, randamentul de curent depinde într-o mare măsură de puritatea soluţiilor, respectiv de prezenţa în soluţie a ionilor metalici, care catalizează descompunerea peroxizilor. Randamentul de curent poate fi mărit prin precipitarea impurităţilor de metale alcaline şi alcalino-pămîntoase sub formă de carbonaţi sau hidroxizi.

SPALEK, O., BALOGH, K. şi BALEJ, J., Chem. Prům., **32(57)**, nr. 11, noiemb. 1982, p. 572—578.

G.G.

Condiţiile şi mecanismul sintezei în fază solidă a wolframatului de stronţiu. S-au cercetat cinetica şi mecanismul procesului de sinteză a wolframaţilor de stronţiu cu formulele $SrWO_4$ şi Sr_3WO_6, în intervalul temperaturilor cuprinse între 1103 şi 1573 K. S-a stabilit că formarea wolframaţilor se realizează în regim de difuziune, datorită mobilităţii preponderente a ionilor de wolfram(VI) în sinteza $SrWO_4$ şi ionilor de stronţiu(II) în sinteza Sr_3WO_6. S-au făcut cercetări de reglare a mobilităţii cationilor în reţeaua $SrWO_4$, prin introducerea în reţeaua acestuia a unor impurităţi heterovalente de tip donor.

TKACENKO, E.V. şi TRUSOVA, E.L., J. Neorg. Him., **27**, nr. 11, noiemb. 1982, p. 2892—2897.

G.G.

Condiţiile de sinteză ale fluobismutaţilor de rubidiu. Fluobismutaţii elementelor alcaline se utilizează în ultimii ani drept electroliţi solizi pentru sursele chimice de energie electrică. Pentru elucidarea tehnologiei de sinteză hidrochimică a fluobismutaţilor de rubidiu în sistemul $RbF\text{-}BiF_3\text{-}HF\text{-}H_2O$, s-a stabilit că din soluţii 10% HF se separă cristalele unor compuşi cu formulele Rb_2BiF_5, $RbBiF_4$ şi $RbBi_3F_{10}$. Prin reacţia în fază solidă dintre fluorurile de rubidiu şi de bismut, la o durată de calcinare de 7 — 10 ore, la temperatura 450°C, s-au obţinut compuşii individuali cu formulele Rb_2BiF_5, $RbBi_3F_{10}$ şi o altă modificare a compusului $RbBiF_4$. Compusul $RbBi_3F_{10}$ cristalizează în singonie cubică, avînd parametrul de reţea a = 11,914 Å.

ZIMINA, G. V., ZAMANSKAIA, A. I., SADOHINA, L. A. ş.a., J. Neorg. Him., **27**, nr. 11, noiem. 1983, p. 2800—2803.

G.G.

Complecşi ai percloratului, azotatului şi tiocianatului de oxozirconiu (IV) cu unele baze heterociclice. Au fost sintetizaţi unii aducţi ai percloratului, azotatului şi tiocianatului de oxozirconiu(IV) cu diverse baze heterociclice. Compuşii au fost caracterizaţi prin analiză elementară, masă molară, conductanţă electrică şi spectre I.R. În toţi complecşii cu perclorat, ambele grupe percloratice se găsesc în afara sferei de coordinaţie, în complecşii cu azotat grupele de azotat sînt legate bicovalent, în timp ce în complecşii cu tiocianat, grupele de tiocianat sînt legate prin N. Numărul de coordinaţie al Zr(IV) în aceşti compuşi este fie 5 fie 7, depinzînd de anionii prezenţi. Se dau şi analizele termogravimetrice ale compuşilor.

SRIVASTAVA, A. K., SRIVASTAVA, M. şi AGARWAL, R. K., Croat Chem. Acta, **55**, nr. 4, 15 dec. 1982, p. 429—434.

A.W.

CHIMIE ORGANICĂ

Fluoruri pe suport de alumină ca reactivi la alchilarea fenolilor şi alcoolilor. Într-o lucrare anterioară au fost comunicate rezultatele preliminare ale autorilor cu privire la eficienţa fluorurii de potasiu pe suport de pămînturi diatomitice (KF-Celite) pentru promovarea alchilării diferitelor tipuri de compuşi protici, arătîndu-se că rezultatele sînt superioare celor obţinute cu KF fără suport. În articolul de faţă se descrie un studiu detaliat asupra scopului şi limitărilor reactivilor de fluorură pe suport la promovarea O-alchilării fenolilor şi alcoolilor. În vederea optimizării eficienţei acestor reactivi pe suport este importantă investigarea influenţelor suportului, cationului de metal, cantităţii de fluorură folosită la impregnare şi solventul reacţiei. Se consideră că cel mai bun sistem de reacţie pentru uzul general este fluorura de potasiu sau de cesiu. în 1,2-dimetoxietan sau acetonitril. În condiţii blînde de reacţie şi cu metode experimentale simple s-a putut realiza O-alchilarea unor fenoli substituiţi, a unor alcooli primari şi secundari şi a unui glicol. În toate cazurile studiate, procedurile de izolare a produselor de reacţie erau simple.

ANDO, T., YAMAWAKI, J., KAWATE, T., SUMI, S. şi HANAFUSA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 8, aug. 1982, p. 2504—2507.

E.B.

Descompunerea termică a ciclobutanolului în fază gazoasă. Descompunerea termică a ciclobutanolului a fost studiată în fază gazoasă, într-un sistem static, la presiuni de 3—6 torr, la temperaturi de 250—450°C. Produsele majore formate au fost etena şi acetaldehida, iar ca produs minor, butiraldehida. Constantele de viteză de ordinul întîi, bazate pe formarea etenei într-o instalaţie de sticlă condiţionată prin depunere de carbon, dau parametrii Arrhenius $A = 2{,}14 \cdot 10^{14}\ s^{-1}$ şi $E = 57{,}3$ kcal/mol. În aceste condiţii, raportul butiraldehidă/etenă creşte cu scăderea temperaturii, corespunzînd unei energii de activare pentru formarea butiraldehidei de circa 50 kcal/mol şi unui factor de frecvenţă de circa 10^4 ori mai mic decît pentru formarea etenei. Într-o instalaţie de sticlă necondiţionată, descompunerea decurge ca o cataliză de suprafaţă cu energii de activare mult mai mici pentru ambele procese. Se sugerează că atît etena, cît şi butiraldehida se formează dintr-un diradical comun, $\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H-OH$.

BACK, R. A., Can. J. Chem., **60**, nr. 20, 15 oct. 1982, p. 2537—2541.

T.S.

Transformarea β-pinenului pe catalizatori de platină/alumină. Transformarea catalitică a β-pinenului pe catalizatori cu conţinut diferit de platină/alumină a fost cercetată la temperaturi de 200—400°C. Pe un catalizator cu 0,6% platină/alumină, la 300°C, s-a studiat efectul timpului de contact asupra distribuţiei produselor şi a vitezei de reacţie. Performanţele catalizatorului nu sînt influenţate de tratarea sa anterioară în hidrogen sau oxigen. Activitatea de dehidrogenare a catalizatorului creşte pînă la 350°C, iar peste această temperatură scade. β-Pinenul izomerizează după două direcţii paralele: una conducînd la produse bi- şi triciclice (camfen, α-pinen, bornilenă şi triciclenă) şi cealaltă dînd compuşi monociclici (depentenă, terpinolenă, α- şi -terpinene). Terpinenele au fost identificate ca precursori intermediari ai cimenului. În plus, terpinenele suferă disproporţionarea la mentene şi mentani. La valori ridicate ale timpului de contact şi temperaturii, mentenele şi mentanii se dehidrogenează la cimene. Creşterea concentraţiei de platină inhibă activităţile de izomerizare şi dehidrogenare ale catalizatorului. Această descreştere este atribuită reducerii centrilor acizi şi creşterii dimensiunii cristalitelor de platină. Reacţia de disproporţionare este favorizată de centri puternic acizi şi mici cristalite de platină dispersate.

MATHUR, P., KRISHNASAMY, V. şi CHANDRASEKHARAN, K., J. Ind. Chem. Soc., **59**, nr. 8, aug. 1982, p. 970—974.

T.S.

Complecşi formaţi prin adiţia de eteri-coroană la enolaţii de sodiu şi potasiu ai acetilacetatului de etil. Structura cristalină a complexului enolat de sodiu al acetilacetatului de etil (AAE) — 15-coroană—5 ($E^-\ Na^+$—15C5) este comparată cu cea a complexului E^-K^+—18C6 studiat anterior. În ambele cazuri este vorba de perechi de ioni de contact complexaţi exterior de coroană. Ionul Na^+ iese din planul mediu al coroanei cu 1,05 Å. Structura acestor complecşi se păstrează în soluţii de tetrahidrofuran. Efectele observate la adiţia coroanelor la enolaţi E^-M^+ în soluţii de THF şi DMSO sînt interpretate pe baza unui echilibru între cele patru specii ionice: E^-M^+, $E^-//M^+$, E^-M^+—C şi $E^-//M^+$—C. Cînd se foloseşte un exces de eter coroană se constată prezenţa simultană a celor două specii E^-M^+—C şi $E^-//M^+$—C.

CAMBILLAU, C. şi BRAM, G., Can. J. Chem., **60**, nr. 20, 15 oct. 1982. p. 2554—2565.

T.S.

Studiul spectroscopic în U.V. şi I.R. al unor compuşi de reglare a creşterii insectelor. Esterii acidului 3,7,11-trimetil-2,4-dodecadienoic substituit în poziţia 11 se utilizează pentru reglarea creşterii insectelor. În cursul sintezei lor, autorii au controlat mersul reacţiilor şi puritatea produselor prin metoda spectroscopică în U.V. Ciclizarea acetoacetalilor în esteri alchilici de acid izodehidroacetic a fost urmărită, diluînd după diverşi timpi de reacţie amestecul de reacţie cu etanol şi măsurînd absorbanţa la 295 nm. Sistemul de acid 2,4-dienoic absoarbe la 267 nm, independent de configuraţie; aceasta permite utilizarea lui pentru determinări cantitative. Se discută de asemenea şi relaţia dintre anumite grupe funcţionale şi unităţi structurale din esterii acidului dodecadienoic cu spectrele lor în I.R.

KÖRTVÉLYSSEY, GY. şi MESZLÉNYI, G., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 10 oct. 1982, p. 444—449.

A.W.

2-(2'-Hidroxifenil)-4-aril-1,5-benzodiazepine ca substanţe active pentru sistemul nervos central. Autorii au sintetizat noi benzodiazepine pentru studiul proprietăţilor lor electrogenice, chemogenic-anticonvulsive şi hipnotice. Pentru sinteza compuşilor din titlu, acetofenone 2-benzoiloxi-substituite au fost trecute în 1-aril-3-(2'-hidroxifenil)-propan-1,3-dione printr-o transformare Baker-Venkataraman. Dionele au fost apoi condensate cu *o*-fenilendiamine conducînd la benzodiazepinele corespunzătoare. Acestea au fost testate prin cromatografie în strat subţire şi tehnica punctului de topire mixt şi identificate prin analiză elementară şi studii spectrale în I.R. S-a constatat o influenţă a structurilor lor chimice asupra acţiunii farmacologice.

SRIVASTAVA, V. K., SATSANGI, R. K. şi KISHORE, K., Arzneim. Forsch./Drug. Res., **32(II)**, nr. 12, dec. 1982, p. 1512—1514.

E.B.

Sinteza şi studiul stereochimic al unor medicamente potenţiale, saturate, heterociclice. I. Derivaţi 1,3-oxazinici cu scheletul condensat. Autorul prezintă studiile sale asupra compuşilor heterociclici parţial şi complet saturaţi, cu schelet condensat conţinînd doi heteroatomi. Sinteza şi analizele stereochimice şi conformaţionale au drept scop sinteza unor medicamente potenţiale. Dihidro- şi tetrahidro-1,3-oxazinele au fost preparate din 1,3-aminoalcooli aliciclici prin închiderea ciclului cu aldehide şi esteri de acizi imidici. Derivaţi 1,3-oxazin-4-onici au fost preparaţi prin reacţia *cis*- şi *trans*-2-hidroxi-1-carboxamidine aliciclice cu aldehide alifatice sau aromatice. Conformaţiile compuşilor preparaţi au fost determinate prin spectroscopie R.M.N. Se prezintă de asemenea principalele rezultate ale determinării structurii sterice a unor reprezentanţi ai familiilor de compuşi descrise cu ajutorul analizei prin difracţie cu raze X.

BERNÁTH, G., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 10, oct. 1982, p. 456—467.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Perfecţionări rodnice caracterizează tehnica amestecării. Centrii de greutate de la ACHEMA-82 au fost tehnica mediului ambiant, biotehnologia şi tehnica energetică. Deşi operaţia unitară a amestecării reprezintă un domeniu special închis, spectrul ei de utilizare este foarte larg, fiind astfel adesea foarte strîns legat de cei trei centri de greutate menţionaţi. Cum pe de altă parte tehnica amestecării este totodată şi un procedeu foarte vechi, ar fi exagerat să se aştepte pe acest tărîm senzaţii tehnice. Sînt prezentate mai curînd perfecţionări, care simplifică exploatarea instalaţiilor, o fac mai sigură şi duc la consumuri energetice mai reduse.

KIPKE, K. D., Chem. Ind., **105**, (XXXIV), nr. 12, dec. 1982, p. 850—852.

A.W.

Descrierea matematică şi optimizarea filtrării unor suspensii floculate. La filtrarea unor suspensii floculate, care prezintă de multe ori importanţă în legătură cu rezolvarea unor probleme cu privire la protecţia mediului înconjurător şi la recuperare de materiale, se observă deseori faze tulbure şi desfăşurări nestaţionare de procese, greu aproximabile. Pe exemplul filtrării apelor reziduale de la o instalaţie de polimerizare a clorurii de vinil sînt schiţate posibilităţile rezolvării inginereşti a problemelor

menţionate cu privire la optimizarea procesului, ţinînd seama că filtrarea suspensiei floculate se desfăşoară cu formare de turte. În principiu, descrierea desfăşurării filtrării poate fi descrisă cu ajutorul relaţiei lui Carman. Devieri de la această desfăşurare apar la o fază tulbure iniţială, de durată mai mare, şi la modificări nete, dar de scurtă durată a rezistenţei specifice, medii, a turtelor de filtrare. În articol se propune o metodă pentru determinarea parametrilor optimi de filtrare care dă rezultate satisfăcătoare funcţie de condiţiile indicate anterior cu privire la tulburarea filtratului, umiditatea reziduală şi un consum economic de agent de floculare. Aplicarea unei relaţii exponenţiale permite trecerea la scară superioară („scaleup") cu bună aproximare. Pentru procese de filtrare similare, metoda pentru calcularea rezistenţei specifice medii a turtelor de filtrare, cît şi determinarea ulterioară a legăturii între rezistenţa specifică medie a turtelor şi parametrii principali ai filtrării permit cu succes o descriere matematică a desfăşurării procesului de filtrare cercetat.

TITTEL, R., SCHAFFER, J., HEIDENREICH, E. şi KAHLICH, B.' Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 11, noiemb. 1982, p. 568—571.

E.B.

Dehidrogenarea ciclohexanului folosind un reactor din sticlă poroasă. A fost construit un reactor din sticlă poroasă a cărui eficienţă a fost examinată experimental la dehidrogenarea ciclohexanului. Reactorul este dublu tubular, tubul interior fiind din sticlă poroasă, iar tubul exterior din sticlă Pyrex obişnuită. În tubul interior se găseşte catalizatorul de Pt/Al_2O_3. Pentru confirmarea eficienţei reactorului, rezultatele obţinute la dehidrogenarea ciclohexanului au fost comparate semicantitativ cu o simulare cu ajutorul unui computer. Pe baza comparaţiei sînt discutate proprietăţile pe care trebuie să le îndeplinească sticla poroasă şi condiţiile de lucru. Se conclude atît pe baza rezultatelor experimentale, cît şi ale simulării, că dehidrogenarea ciclohexanului are loc printr-un echilibru la conversie, reactorul poros permiţînd o separare selectivă a hidrogenului din zona de reacţie. Conversia la echilibru în cazul reactorului poros este mult mai mare decît în cazul unui reactor neporos, iar temperatura de reacţie este mai scăzută.

SHINJI, O., MISONO, M. şi YONEDA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 9, sept. 1982, p. 2760—2764.

E.B.

Folosirea unei instalaţii pentru recuperarea solvenţilor la acoperiri cu pelicule. La procesul de acoperire cu peliculă („Filmcoating"), formele de medicamente capătă o peliculă care trebuie să răspundă la diferite funcţiuni. Acoperirea se face din soluţii apoase sau organice. În cazul soluţiilor apoase se ivesc diferite probleme tehnologice şi de rezistenţa peliculei. În cazul solvenţilor organici — de obicei etanol, metanol, diclormetan şi acetonă — intervin probleme legate de poluarea mediului înconjurător. Dintre alternativele care stau la dispoziţie pentru evitarea răspîndirii solventului în mediul înconjurător, condensarea solventului într-o instalaţie („Solvent Recycling System; SRS") a dat cele mai bune rezultate. Se dă descrierea unei instalaţii-pilot şi funcţionarea ei. Cercetările au dovedit că instalaţia de recuperarea solventului dă o bună reproductibilitate a rezultatelor, permite o totală eliminare a umidităţii aerului, necesarul de energie este redus cu circa 40%, duratele procesului sînt mai mici decît în cazul sistemului folosit uzual, costurile de investiţie şi funcţionare sînt mai reduse; criteriile de testare a stabilităţii tabletelor corespund cu totul cerinţelor nefiind influenţate negativ de sistemul SRS.

KÖBLITZ, TH., BERGAUER, R., KÖBLEIN, G. şi EHRHARDT, L., Pharm. Ind., **44**, nr. 11, noiemb. 1982, p. 1161—1165.

E.B.

Primele rezultate ale unor cercetări cu privire la un nou tip de umplutură din elemente de ceramică. Ca o colaborare a unor combinate şi institute de cercetări a fost abordată problema dezvoltării şi testării pe scară industrială a unor umpluturi eficiente, în special pe bază de ceramică. Ca prim rezultat a fost constatarea superiorităţii unor umpluturi din elemente separate de ceramică. Aceste elemente sînt trunchiuri de piramide prevăzute cu striaţiuni în interior şi în exterior. Aceste striaţiuni creează o suprafaţă mai mare, o structură mai stabilă a umpluturii şi o repartiţie a lichidului superioară. Alegerea materialului ceramic garantează o stabilitate mare la coroziune şi o excelentă comportare la umectare. Prin conducerea ordonată a fluxului fazelor, pierderile de presiune sînt minime, iar tendinţele de murdărire sînt minore. Datorită identităţii canalelor de curgere, există bune posibilităţi de trecere la scară superioară a instalaţiilor. În plus trebuie menţionată posibilitatea de completare sau transformare a unor aparate existente.

GRUBBERT, G., STRASSBERGER, L. şi SCHMOK, K., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 11, noiemb. 1982, p. 562—564.

E.B.

Separarea prin distilare discontinuă a produselor cu puncte de fierbere ridicate. Distilarea discontinuă, considerată ca o metodă foarte eficientă de separare a componentelor uşoare dintr-un amestec, este neglijată ca tehnică de recuperare a produselor de blaz. Acest mod de operare este caracterizat de raportul de reflux ridicat necesar pentru separare şi de influenţa zestrei coloanei asupra purităţii produsului de blaz. Pe aceste considerente, într-o instalaţie tradiţională de distilare a fost făcută o modificare pentru a permite evacuarea continuă a produsului de talerul de jos al colanei, împiedicînd astfel amestecarea sa cu reziduul. A fost formulat un model simplificat pentru evaluarea performanţelor coloanei pentru operaţiuni de stripare. Eficacitatea modificării instalaţiei şi precizia modelului au fost verificate prin compararea cu rezultatele experimentale privind separarea de amestecuri de alcooli.

COSTA, P., CANEPA, B. şi PELOSO, A., Riv. dei Comb., **36**, nr. 8—9, aug.-sept. 1982, p. 255—263.

T.S.

Inspectarea instalaţiilor chimice cu endoscoape. Cînd obiectul inspectării nu este direct accesibil, trebuie utilizate mijloace optice auxiliare, în special endoscoape. Acestea sînt aparate optice înguste, în comparaţie cu lungimea lor, care servesc la examinarea spaţiilor goale. În principiu, ele constau dintr-o parte de generare a imaginii, una de transmitere a ei şi o parte de privire a imaginii, cît şi din partea de iluminare. Se deosebesc endoscoape tubulare, rigide (borescoape) cu un sistem de lentile pentru transmiterea imaginii şi endoscoape în formă de furtun, flexibile (fibrescoape) cu fibre de sticlă drept conductoare de lumină şi de imagine. În articol se indică principalele întrebuinţări ale acestor două categorii de endoscoape şi se descriu unele dispozitive anexe, care urmăresc o extindere şi îmbunătăţire a posibilităţilor de utilizare a acestor aparate optice, endoscoapele dotate cu asemenea dispozitive fiind folosite în activitatea zilnică a autorilor articolului. Exemplele date se referă la examinarea pieselor atacate prin coroziune pătrunsă, a unei coloane cu clopote, a unui evaporator pulsator de înaltă presiune şi la folosirea unui endoscop flexibil pentru poziţionare şi centrare, cît şi pentru alegerea direcţiei de privire. În vederea utilizării cu succes a endoscoapelor, se recomandă anumite criterii privind în special scopul inspectării, condiţiile din locul de examinare şi problema utilizării în spaţii expuse pericolului de explozie. Se accentuează faptul că inspectarea cu ajutorul endoscopului necesită un personal deosebit de bine instruit.

GERISCHER, K. şi CAVALAR, K. O., Chem. Ind., **105**, (XXXIV), nr. 12, dec. 1982, p. 853—854.

A.W.

Studiul detonaţiei în reactoare continue cu agitare. Fenomenul detonaţiei nu este încă elucidat cu toate că soluţii practice pentru eliminarea efectelor sale în camerele de ardere au fost adoptate de peste 50 de ani. Experimentele efectuate privind procesele de combustie

a hidrocarburilor cu masa moleculară mică arată că detonaţia este cauzată de aprinderea în mai multe trepte a „gazului final" şi deci trebuie studiată ca o instabilitate dinamică a procesului de combustie. În acest scop s-a propus utilizarea experimentală a reactorului continuu cu agitare, folosit anterior la analiza instabilităţii dinamice a proceselor de combustie a unor hidrocarburi. Rezultatele obţinute, utilizînd *n*-heptanul cu referinţă, dovedesc oportunitatea adoptării acestei tehnici.

LIGNOLA, P. G. şi REVERCHON, E., Riv. dei Comb., **36**, nr. 8—9, aug.-sept. 1982, p. 246—254.

T.S.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Utilizarea manganului în scopuri nemetalurgice. Se prezintă importanţa mărită pe care au căpătat-o utilizările nemetalurgice ale manganului cum sînt: în agricultură, pentru îngrăşăminte şi microîngrăşăminte, sub formă de sulfat de mangan şi drept component în unele sorturi de fungicide; în ceramică magnetică de tipul feritelor; în industria sticlei şi a ceramicii; drept săruri componente ale fluxurilor; utilizările MnO_2 ca oxidant; în fabricarea elementelor galvanice uscate ş.a.

DUBNIAK, R., Chemik, **25**, nr. 9, sept. 1982, p. 80—84.

G.G.

Progrese în domeniul producerii diafragmelor pentru celulele de electroliză ale clorurilor alcaline. În prezent, cercetările şi experimentările ce se fac pe linia perfecţionării diafragmelor din azbest folosite în electroliza NaCl sînt axate pe următoarele direcţii principale: eliminarea sau limitarea umflării diafragmelor; menţinerea unor caracteristici constante pe întreaga durată a exploatării; creşterea rezistenţei mecanice; reducerea rezistenţei electrice. Soluţii eficiente ale problemelor menţionate se pot obţine prin introducerea în producţie a diafragmelor de azbest modificate prin adăugare de polimeri (DAM), precum şi prin folosirea unui nou tip de diafragme, cu totul lipsite de azbest, pe bază de folii poroase din politetrafluoretilenă (teflon).

DYLEROSKA, J. şi GARDELA, A., Chemik, **25**, nr. 10, oct 1982, p. 100—103.

G.G.

Influenţa condiţiilor tehnologice de efectuare a reacţiei dintre fluorură de amoniu şi carbonatul de sodiu asupra filtrabilităţii precipitatului de fluorură de sodiu. S-au cercetat condiţiile de intensificare a procesului de deshidratare a suspensiei de fluorură de sodiu, rezultate din procedeul sodo-amoniacal de obţinere a fosfaţilor furajeri defluoraţi. S-a stabilit că pentru creşterea productivităţii instalaţiei este necesar ca Na_2CO_3 să se introducă în reactor sub formă de suspensie în soluţia de fluorură de amoniu, la un raport de 0,1—0,2 părţi greutate NH_4F la 1 parte Na_2CO_3. Rezultate optime se obţin la temperaturi de 55—60°C.

POSPELOV, F. M., DMITROVA, I. S., LEVŢOVA, L V. ş.a., Him. Prom., nr. 12, dec. 1982, p. 733—734.

G.G.

Cercetarea procesului de obţinere a fosfaţilor de potasiu condensaţi, pe bază de fosfor elementar. S-a cercetat un procedeu de obţinere a fosfaţilor de potasiu liberi de clor, pe baza reacţiei de oxidare a fosforului elementar, urmată de reacţia la temperaturi ridicate (circa 1000°C) a anhidridei fosforice formate cu clorura de potasiu. Fosfatul de potasiu, obţinut prin condensare, liber de clor, se evacuează din instalaţie în stare topită. Se arată influenţa principalilor parametri tehnologici asupra desfăşurării procesului, precum şi influenţa factorilor cinetici ai reacţiei asupra interacţiunii anhidridei fosforice în stare de vapori cu clorura de potasiu.

BRODSKII, A. A., MARKOVA, M. L., CELEBIN, G.A. şi BUKKOLINI, N. V., Him. Prom., nr. 12, dec. 1982, p. 727—728.

G.G.

Influenţa raportului molar NH_3: :H_3PO_4 asupra vîscozităţii pulpelor de fosfat de amoniu. S-a studiat vîscozitatea pulpelor fosfatice, obţinute din acidul fosforic termic şi acidul fosforic de extracţie, neutralizaţi cu amoniac, într-un interval larg de variaţie a gradului de umiditate, a raporturilor molare şi a temperaturii, şi anume: umiditate 5=35%; raport molar NH_3: H_3PO_4 = 0,4—0,7 (respectiv, la pH — 1,56 — 2,18). S-a stabilit că prin mărirea aciditaţii pulpelor de fosfat de amoniu, vîscozitatea acestora se reduce considerabil.

KONONOV, A. V., TRUTNEVA, N. V. şi EVDOKIMOVA, L. I., Him. Prom., nr. 12, dec. 1982, p. 729—731.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea etenei şi hidrocarburilor aromatice prin metanoliza cărbunelui. Se descrie un procedeu nou care, prin reacţia metanului cu cărbunele la timp de reacţie redus (sub 10 s) în domeniul de temperaturi 825—900°C şi presiuni de 3—7 atm conduce la formarea de etenă, hidrocarburi aromate (benzen, toluen, xileni) şi de uleiuri uşoare. Metanul şi cărbunele mărunţit la dimensiuni ale particulelor de 50—150 μ se alimentează în echicurent într-un reactor tubular. Particulele solide şi gudroanele sînt reţinute într-o trapă menţinută la 250—300°C, iar apoi sînt condensate uleiurile uşoare şi hidrocarburile aromatice. Compoziţia gazelor este determinată prin cromatografie de gaze în mai multe puncte de-a lungul reactorului şi după separarea produselor condensabile. Mărirea presiunii are ca efect reducerea conversiei globale a carbonului şi scăderea cantităţilor de etenă şi hidrocarburi aromatice formate. Se propune schema-flux a unei instalaţii industriale bazată pe acest proces şi se prezintă o analiză economică preliminară.

STEINBERG, M. şi FALLON, T.P., Hydroc. Process., **61**, nr. 11, noiemb. 1982, p. 92—96.

T.S.

Metodele de obţinere a stilbenului Se prezintă starea actuală şi tendinţele de dezvoltare pe plan mondial în domeniul producţiei stilbenului. Se descriu materiile prime utilizate, catalizatorii şi se fac aprecieri asupra eficienţei procedeelor descrise. În prezent, se apreciază că materia primă cea mai indicată pentru fabricarea stilbenului este toluenul. Sfera catalizatorilor utilizaţi pentru sinteză este foarte largă (paladiu depus pe alumină; catalizatori pe bază de bismut: Bi—Ti, Bi—In, Bi—Zn, Bi—Sn, Bi—Fe, Bi_2O_3; PbO ş.a.

OGANOWSKI, J., Chemik, **25**, nr. 9, sept. 1982, p. 69—74.

G.G.

Lecitină hidroxilată. Aşa-numita lecitină hidroxilată este un produs de oxidare a lecitinei brute din comerţ. Culoarea ei este foarte deschisă (indicele de culoare cu iod sub 5) şi dă cu apa o soluţie coloidală. Se obţine simplu, prin tratarea lecitinei brute cu apă oxigenată, de preferinţă în prezenţa unui acid organic. Domeniul de utilizare a lecitinei brute în industria chimică este lărgit în mod decisiv prin hidroxilare, mai cu seamă pentru preparatele cosmetice (săpunuri, uleiuri de baie, creme), la gresarea pieilor (ca grăsime pentru piei ca atare sau drept component al grăsimilor pentru piele) şi la prelucrarea materialelor textile (îmbunătăţirea comportării la alunecare a substraturilor textile; îmbunătăţirea stabilităţii mecanice a firelor de lînă). Pentru preparatele cosmetice s-ar putea utiliza produsul rafinat transparent al hidroxilecitinei, care în acest domeniu este comparabil cu lanolina (se ameliorează regresarea şi luciul pielei, se micşorează uscarea).

SIETZ, F. G., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **108** (55), nr. 20, 16 dec. 1982, p. 637—639.

A.W.

MEDICAMENTE

Determinarea mărimii particulelor unui medicament în unguente de suspensie, creme şi supozitoare pe un filtru cu membrană. În cercetările lor, autorii au urmărit verificarea posibilităţilor de aplicare a determinării mărimii particulelor, pe un filtru cu membrană, a unguentelor de suspensie, în două faze, cu diferite suporturi de unguent şi medicamente; compararea rezultatelor obţinute cu rezultatele obţinute pe un suport de obiect al unui microscop; verificarea determinării pe un filtru cu membrană în cazul unor creme de suspensie. Ei au stabilit că determinarea mărimii particulelor unui medicament în unguente, cu ajutorul unui filtru cu membrană, este suficient de exactă, dar nu prezintă avantaje esenţiale, iar în hidrogeluri se pot ivi dificultăţi. Metoda este adecvată pentru determinarea mărimii particulelor suspendate în creme, precum şi pentru supozitoare de suspensie. Ea este mai rapidă decît metoda indicată în farmacopeea elveţiană (Pharm-Helv. VI), dar rezultatele sînt în parte diferite. De aceea, trebuie să se recurgă la anumite criterii de calitate, referitoare la diametrul particulelor, pentru corectarea acestor diferenţe.

GRUNTOVÁ, Z. şi GARDAVACKÁ, K., Pharm. Ind., **44**, nr. 11, noiem. 1982, p. 1172—1176.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Reologia pulberilor de răşini epoxidice. Acoperirile din pulberi ocupă un loc aparte în domeniul lacurilor industriale datorită transformărilor de faze care au loc la fabricarea pulberilor şi la formarea peliculelor. Forţele reologice care intervin la schimbările de faze determină în mare parte aspectul final al peliculei. Factorii importanţi care influenţează nivelarea unor pelicule proaspete sînt tensiunea superficială, vîscozitatea topiturii şi grosimea peliculei. În articol este discutată influenţa primilor doi factori. Accentul se pune pe influenţele aditivilor anticraterici, agenţilor de desfăşurare şi agenţilor de întărire asupra comportării reologice. Se ajunge la următoarele concluzii: aditivii din acrilat cu mase moleculare mici permit o bună desfăşurare a peliculei şi sînt agenţi anticraterici eficienţi; la lacurile din pulberi care nu conţin agenţi de întărire se poate determina limita de curgere care trebuie să fie trecută pentru a se putea obţine o bună desfăşurare a peliculei; această desfăşurare este bună numai atunci cînd limita de curgere este mai mică de circa 3 Pa; o limită mai mică de curgere poate fi atinsă prin adăugare de agenţi de desfăşurare care îmbunătăţesc gradul de dispersie a pigmentului; un adaos de agent de întărire poate îmbunătăţii mult gradul de dispersie a pigmentului.

STACHOWIAK, ST. A., Farbe Lack, **88**, nr. 12, dec. 1982, p. 966—1 000

E.B.

Temperatura de vitrificare a peliculelor de lacuri poliesterimidice. O determinare prealabilă a temperaturii de vitrificare (T_V) este uşor realizabilă atunci cînd polimerul care trebuie cercetat are o structură simplă şi cînd elementele structurale care se repetă pot fi separate cu uşurinţă. Greutăţi se ivesc cînd polimerul a fost reticulat prin condensare. Pentru asemenea sisteme nu au fost calculate temperaturile de vitrificare. Printre astfel de sisteme se numără şi răşinile poliesterimidice, care formează pelicule pentru acoperirea sîrmelor, rezistente la temperaturi ridicate. În articol, temperatura de vitrificare a răşinilor poliesterimidice, reticulate pe suprafaţa sîrmelor de cupru, este calculată după o relaţie cunoscută în literatură, pe baza compoziţiei chimice a răşinii. Datorită structurii complicate a răşinii şi deci imposibilităţii separării unui element structural, care se repetă, în lucrare s-a considerat ca element fundamental întreaga moleculă de răşină. Valorile Tv stabilite după metoda propusă concorda bine cu valorile stabilite experimental pentru peliculele de lacuri poliesterimidice obţinute optim prin metoda DSC. În cazul unei întăriri insuficiente, valorile obţinute experimental sînt inferioare celor teoretice.

PENCZEK, P., Farbe Lack, **88**, nr. 11, noiem. 1982, p. 907—909.

E.B.

COROZIUNE

Studiul prin modelare al protecţiei catodice a rezervoarelor de oţel îngropate în sol şi aplicarea rezultatelor pentru protecţia parcului de rezervoare în curs de exploatare. Pentru protecţia rezervoarelor împotriva coroziunii în sol este necesară combinarea protecţiei pasive cu protecţia catodică. Autorul a utilizat în vederea evaluării distribuţiei de curent în jurul rezervoarelor o nouă metodă de experimentare pe modele. El a studiat prin experienţe pe model acţiunea modificărilor de amplasare a rezervoarelor şi anozilor asupra distribuţiei de curent. În vederea verificării rezultatelor experienţelor pe modele, a efectuat cercetări la faţa locului şi relatează despre instalarea protecţiei catodice la un parc de rezervoare în funcţiune.

HORVÁTTH, M., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 12, noiem. 1982, p. 493—501.

A.W.

APE REZIDUALE

Ingineria chimică a purificării apelor reziduale pe cale aerobă. Dezvoltări şi tendinţe. În lucrare sînt prezentate dezvoltările şi tendinţele din domeniul ingineriei bioprocedeelor purificării aerobe a apelor reziduale, din ultimii 5—10 ani. Se discută cinetica biodegradării substanţelor din ape reziduale arătîndu-se că se desfăşoară după o cinetică de ordinul unu în raport cu concentraţia substratului; este independentă de concentraţia în O_2, cînd aceasta este $\geqslant 1$ mg O_2/l; la apele comunale şi artificiale, constanta de viteză a degradării este proporţională cu concentraţia biomasei; are o energie de activare de 54—58 kJ/mol. Sînt analizate influenţa repartiţiei timpului de şedere a substratului, influenţa biomasei şi influenţa temperaturii din spaţiul de activare. În continuare, sînt discutate cele mai importante instalaţii pe aerisire a spaţiului de activare (instalaţii de aerisire la suprafaţă şi instalaţii de aerisire în volum), cele mai uzuale procedee de activare procedeul "Deep-shaft", biologia în turnuri Bayer, bioreactorul eficient de la Hoechst AG, reactorul cu pîrghie de ridicare şi discuri perforate), separarea biomasei de apele reziduale purificate, imobilizarea biomasei pe suprafeţe solide etc. Pe larg este descrisă tratarea nămolului activat din instalaţiile de purificare biologică a apelor reziduale (prin depozitare sau compostare, după ce în prealabil a fost supus unei stabilizări anaerobe sau unei stabilizări aerobe sau unei condiţionări termice sau chimice; prin piroliză sau combustie; prin valorificare ca materie primă chimică). În final sînt schiţate perspectivele biopurificării apelor reziduale.

ZLOKARNIK, M., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 11, noiem. 1982, p. 939—952

E.B.

DIVERSE

Procedee noi în tehnologiile enzimatice. Una din ramurile cu dezvoltare dinamică a biotehnologiei aflate actualmente în plină industrializare este tehnologia catalizatorilor. În afară de celulele izolate şi enzimele naturale utilizate în diversele domenii ale producţiei, pe o scară largă, cercetarea din chimia organică dezvăluie noi posibilităţi. Din această categorie fac parte utilizarea analogilor enzimatici, cît şi cataliza micelară, respectiv cataliza omogenă bazată pe compuşii organometalici. Articolul oferă o vedere de ansamblu a acestui domeniu de specialitate cu multiple ramificaţii.

KORÁNYI, P., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 11, noiemb. 1982, p. 487—492.

A.W.

40.2 *ETILHEXANOLUL*

Procedeul Ruhrchemie

Acest procedeu permite obţinerea de aldehide şi de alcooli din olefine, gaz de sinteză şi hidrogen.

Procedeul cuprinde două faze:

— faza de oxosinteză, în care olefina (etilena, propilena sau o olefină superioară) reacţionează cu oxidul de carbon şi hidrogenul, în prezenţa unui catalizator de cobalt, cu formarea de aldehide, care conţin în molecula lor un atom de carbon mai mult decît olefina folosită ca materie primă. După sinteză, catalizatorul este separat de produsele de reacţie şi refolosit:

— cea de-a doua fază depinde de compoziţia olefinei folosite în oxosinteză, precum şi de produsul final dorit.

Astfel, în cazul în care se doreşte obţinerea a 2-etilhexanolului şi a butanolilor, normal- şi izobutiraldehida rezultată din propilenă prin oxosinteză sînt separate din masa de reacţie, prin distilare, de produsele secundare, care prin hidrogenare duc la formarea unui amestec de butanoli, din care aceştia pot fi separaţi (produsul n- de cel izo- prin distilare).

Normal-butiraldehida este aldolizată, iar produsul rezultat, este hidrogenat şi apoi distilat, rezultînd 2-etilhexanol.

În cazul folosirii ca olefină a diizobutilenei, produsele rezultate din oxosinteză sînt hidrogenate, iar din masa de reacţie, prin distilare, rezultă alcoolul izononilic.

Dintr-o tonă de propilenă rezultă circa 1260 kg n-C_4 aldehidă şi alcool şi circa 350 kg izo-C_4-aldehidă şi alcool. Dintr-o tonă de izobutilenă rezultă circa 920 kg izononilalcool.

Procedeul este industrializat în numeroase instalaţii de mari capacităţi.

41. *FENOLUL*

a. Procedeul B.P. Chemicals and Hercules

Acest procedeu permite obţinerea fenolului şi acetonei prin oxidarea cumenului şi constă din oxidarea cu aer a cumenului la hidroperoxid de cumen, care este concentrat şi scindat în fenol şi acetonă în prezenţa unui catalizator acid. Catalizatorul este separat din masa de reacţie, iar fenolul şi acetona se separă prin fracţionare şi purificare.

Procedeul este aplicat industrial de peste 30 ani, perioadă în care s-au construit şi pus în funcţiune 29 de instalaţii. Această amplă experienţă a permis aducerea unor îmbunătăţiri importante tehnologiei iniţiale.

Procedeul permite obţinerea unor produse finite de mare puritate, ce pot fi utilizate în oricare din aplicaţiile cărora le sînt în mod obişnuit destinate. Selectivitatea reacţiei este de peste 95%, situaţie ce permite realizarea unor consumuri specifice de materii prime reduse. Pentru obţinerea unei tone de fenol şi a 600 kg acetonă, se consumă 1,34 t de cumen. În ceea ce priveşte consumurile energetice, acestea sînt, în prezent, reduse la jumătate faţă de cele realizate în primele instalaţii industriale, fără ca indicatorii calitativi ai produselor finite să fie afectaţi. Cantităţile de ape reziduale ce rezultă din proces sînt minime, iar reziduurile organice, rezultate, de asemenea, în cantităţi minime, sînt folosite în proces drept combustibil.

Capacitatea totală de producţie a instalaţiei de fenol-acetonă ce utilizează acest procedeu este de 2,3 mil. t/an, cele mai recente instalaţii fiind: o instalaţie aparţinînd companiei Shell Oil US., cu o capacitate de producţie de 220 000 t/an, pusă în funcţiune în anul 1977, o instalaţie aparţinînd companiei General Electric, de 180 000 t/an, pusă în funcţiune în anul 1980, o instalaţie pusă în funcţiune în Finlanda, în 1981, dispunînd de o capacitate de producţie de 50 000 t/an, şi o instalaţie aparţinînd grupului japonez Mitsubishi Petrochemical, cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, pusă în funcţiune la sfîrşitul anului 1982.

b. Procedeul Cumox

Acest procedeu aparţinînd companiei nord-americane U.O.P. permite obţinerea simultană a fenolului şi a acetonei prin oxidarea cumenului la hidroperoxid de cumen, urmată de descompunerea acestuia din urmă la fenol şi acetonă.

Oxidarea cumenului are loc în fază lichidă, cu ajutorul aerului, într-un reactor cu 3 sau mai multe trepte, cu formarea unei soluţii de hidroperoxid de cumen în cumen. Această soluţie este concentrată cu ajutorul unui evaporator cu film şi apoi trimisă la scindare, care are loc în prezenţa unor mici cantităţi de acid sulfuric. Modul de amplasare al utilajelor şi soluţiile constructive adoptate asigură un grad ridicat de siguranţă a instalaţiei prin menţinerea în orice moment a unei cantităţi minime de hidroperoxid de cumen concentrat.

Produsele de reacţie rezultate de la scindare sînt neutralizate pentru eliminarea acidului rezidual şi apoi fracţionate în fenol şi acetonă la calităţile dorite.

Procedeul permite obţinerea fenolului şi a acetonei de diferite purităţi, în funcţie de calitatea dorită a produselor finite, dimensionîndu-se atît instalaţiile de purificare, cît şi consumul de utilităţi.

Apele reziduale sînt prelucrare în vederea recuperării maxime a fenolului, astfel încît ele satisfac reglementările în vigoare cu privire la poluarea mediului înconjurător.

La o tonă de fenol de mare puritate, rezultă simultan 615 kg acetonă. Consumul specific de cumen pe tona de fenol de mare puritate este de 1,38—1,39 t în condiţiile necracării gudroanelor şi de numai 1,34—1,35 t în cazul cracării gudroanelor.

Consumurile specifice de energie pe tona de fenol de mare puritate, în cazul în care compresorul de aer necesar oxidării este acţionat electric, sînt următoarele:

— energie electrică, kWh	275
— abur de medie presiune, t	0,2
— abur de joasă presiune, t	2,4
— combustibil, kcal	$0{,}9 \cdot 10^6$

Pentru realizarea unor consumuri energetice optimizate, instalaţiile pentru obţinerea fenolului şi acetonei din cumen se integrează cu instalaţiile de condensare catalitică a benzenului cu propilena, în vederea obţinerii cumenului, instalaţie pentru care U.O.P. deţine, de asemenea, un procedeu propriu. Procedeul Cumox este aplicat pe scară industrială în 2 instalaţii cu capacităţi de 75 000 şi respectiv 85 000 t/an, o a treia fiind în curs de construcţie.

c. Procedeul Dynaphen

Acest procedeu, pus la punct de compania Hydrocarbon Research, permite obţinerea fenolului şi a benzenului din alchilifenoli (acizi crezilici) prin hidrodezalchilare termică.

Acizii crezilici, proveniţi din lichefierea cărbunilor sau din cocserii, sînt hidrogenaţi într-un reactor de hidrocracare termică şi apoi produsele de reacţie sînt răcite, cu valorificarea căldurii. Gazele reziduale conţinînd şi hidrocarburi inferioare sînt supuse unui proces de reformare cu vapori, în vederea obţinerii hidrogenului. Fracţiunea lichidă rezultată din reacţie este supusă unui proces de distilare fracţionată. Toluenul, xilenul şi crezolii nedescompuşi sînt reciclaţi în reactorul de hidrocracare termică, iar fenolul şi benzenul sînt rectificaţi pentru purificare.

Procedeul descris este aplicabil în zonele în care nu sînt supuse chimizării cantităţi mari de cărbune.

42. *FORMIATUL DE METIL*

Procedeul U.C.B.

Acest procedeu experimentat într-o instalaţie pilot de către cnmpania belgiană U.C.B. şi compania elveţiană B.U.S.S. permite obţinerea prin proces continuu a formiatului de metil, prin sinteză directă, din oxid de carbon şi metanol. Sinteza decurge cu randamente foarte bune la presiuni relativ moderate (80—100 at) într-un reactor gaz-lichid.

Procesul de obținere a formiatului de metil cuprinde două faze, și anume: faza de sinteză și faza de distilare.

În prima fază, oxidul de carbon este introdus simultan cu metanolul proaspăt și cel recirculat în reactor, sub presiune, împreună cu catalizatorul. Recircularea externă continuă a masei de reacție asigură, pe de-o parte, preluarea căldurii de reacție și menținerea temperaturii optime de lucru în reactor, iar pe de altă parte o aspirație și o distribuție optimă a oxidului de carbon în masa de metanol.

Catalizatorul folosit este metilatul de sodiu în soluție de metanol și se introduce în mod continuu în reactor, în cantități corespunzătoare celor distruse, precum și celor recuperate de la distilare. Împreună cu catalizatorul proaspăt se introduce catalizatorul existent în metanolul nereacționat, care se reciclează.

Datorită posibilităților de acumulare de gaze inerte în reactor, acesta se purjează periodic, pentru menținerea constantă a presiunii parțiale a oxidului de carbon.

Soluția rezultată din reactor este trimisă la coloana de distilare care separă pe la partea superioară formiatul de metil, iar pe la partea inferioară metanolul nereacționat, împreună cu formiatul de sodiu, folosit drept catalizator. Coloana de distilare funcționează la o presiune destul de joasă, pentru a se asigura o condensare ușoară a formiatului de metil rezultat.

Consumurile specifice de materii prime și utilitățile pe tona de formiat de metil sînt următoarele:

— oxid de carbon (99,2%), kg	547
— metanol, kg	557
— catalizator (100%), kg	2
— abur de joasă presiune, t	1,2
— apă de răcire (de la 40—45°C), m³	110
— energie electrică, kWh	75
— solă, kcal	14000

Procedeul descris nu a fost încă industrializat, el constituind obiectul brevetului S.U.A. 4 216 339.

43. *GLICERINA*

Procedeul Daicel Chemical Ind.

Acest procedeu japonez permite obținerea glicerinei și a acidului acetic din acid peracetic, alcool etilic și apă.

Procedeul constă în alimentarea continuă a unei coloane de reacție și distilare special concepută, cu o soluție de 30% acid peracetic și 10—15% acid acetic în acetat de etil, conținînd și stabilizator, cu alcool alilic și cu apă, la presiune redusă (100—150 mm Hg), pentru a menține temperatura prescrisă (40°—70°C) în zona de reacție. Căldura ce se degajă în timpul reacției este preluată de un amestec azeotrop de apă—acetat de etil, ce distilă continuu. Acetatul de etil deshidratat, precum și cel provenit de la coloana de recuperare sînt reciclate într-un reactor, pentru fabricarea acidului peracetic. Fracțiunea ce se descarcă pe la baza coloanei de reacție—distilare este introdusă într-un reactor de hidratare, pentru a completa hidroliza glicidolului nereacționat. Alcoolul alilic nereacționat se evacuează pe la partea superioară a coloanei de reacție—distilare și este trimis la o coloană pentru separarea fracțunilor ușoare.

Acidul acetic existent în masa de reacție și evacuat împreună cu alcoolul alilic și glicerina este separat de alcoolul alilic pe la baza coloanei pentru separarea fracțiunilor ușoare. De aici, este trimis la o coloană de extracție, unde este extras cu ajutorul unui solvent și apoi deshidratat și rafinat. Solventul este recuperat într-o altă coloană. Reziduul din coloana de recuperare a solventului este deshidratat cu ajutorul unui evaporator cu efect multiplu și apoi rectificat, pentru separarea glicerinei. Ca subproduse, rezultă diglicerina și fracțiuni nesaturate.

Coloana de reacție și distilare a fost astfel concepută nc ît să asigure condiții blînde de reacție, iar căldura de reacție să fie eliminată cu ajutorul acetatului de etil. În vederea obținerii acestor deziderate, coloana de reacție și distilare funcționează și ca o coloană de distilare extractivă, așa încît acetatul de etil recuperat nu conține alcool alilic.

Procedeul descris este acoperit de următoarele brevete:

brevet Japonia, nr. 603 400
brevet S.U.A., nr. 3 609 198
brevet Anglia, nr. 1 321 142
brevet R. F. Germania, nr. 1 903 441
brevet Franța, nr. 1600 558
brevet Canada, nr. 878 549

44. *CETONELE*

Procedeul I.F.P.

Acest procedeu francez permite obținerea acetonei și/ /sau a metiletilcetonei prin dehidrogenarea alcoolilor secundari corespunzători.

Ca materie primă, în funcție de cetona care trebuie obținută, se utilizează alcool izopropilic anhidru sau alcool butilic secundar.

Procedeul menționat poate fi utilizat la transformarea majorității alcoolilor secundari în cetonele corespunzătoare.

Reacția de dehidrogenare decurge la temperaturi relativ joase (circa 150°C). Pentru conducerea reacției la presiunea atmosferică, ca mediu de reacție se folosește un solvent inert, cu punct de fierbere ridicat. Catalizatorul este menținut în suspensie printr-un sistem de agitare corespunzător.

Din reactor, atît cetonele rezultate, cît și alcoolii nereacționați se evacuează sub formă de vapori, împreună cu hidrogenul format în timpul reacției. Aceștia sînt introduși într-o coloană de fracționare de la baza căreia alcoolii nereacționați, condensați, sînt recirculați în reactor. Cetonele, împreună cu hidrogenul, sînt introduse într-o a doua coloană de purificare. Pentru a evita pierderile de cetone în hidrogenul ce se degajă la separarea cetonelor de hidrogen, acestea sînt puternic răcite, pentru a se reduce presiunea lor de vapori, iar hidrogenul separat este spălat cu alcoolul secundar folosit ca materie primă într-un absorber, înainte de a fi introdus în reactor.

Principalele avantaje ale acestui procedeu constau în faptul că prin folosirea unui catalizator foarte activ menținut în suspensie într-un reactor izotermic reacția decurge la presiune și temperaturi relativ joase cu o selectivitate foarte ridicată (randament molar de peste 99%) și că permite realizarea de instalații flexibile, care pot produce alternativ, în funcție de cerințele pieței, fie acetonă, fie metiletilacetonă.

Consumurile specifice de utilități pe tona de acetonă sînt următoarele:

— energie electrică, kWh	55
— apă de răcire ($\Delta t = 15°$), m³	100
— frigorii, kcal	80000
— abur de medie presiune, t	1,8
— abur de joasă presiune, t	2

În cazul unei instalații cu o capacitate de producție de 15 000 t/an acetonă din alcool izopropilic, și în condițiile prețurilor de pe piața franceză din anul 1981, principalii indicatori tehnico-economici ai instalației sînt următorii:

— valoarea investiției (la limita bateriei), mil.	$ 2,2
— costul inițial al șarjei de catalizator, $	90000
— durata de utilizare a catalizatorului, ani	3
— cantitatea de solvent inițial, t	30
— prețul solventului, $ t	5500
— consumul anual de solvent, t	1,5

Procedeul descris este aplicat industrial în trei instalații, alte trei noi instalații fiind în curs de proiectare sau de montaj.

M. L.

Continuare în nr. 5

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București | Index 44304.

romanian chemical fertilizers

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA — ROMANIA

offers:

- ammonium nitrate — fertilizer
- calcium ammonium nitrate
- granulated urea
- simple superphosphate
- granulated and concentrated superphosphate
- NPK complex fertilizers
- foliar fertilizers
- complex liquid fertilizers
- nitrogen liquid fertilizers

The products are exporteod by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

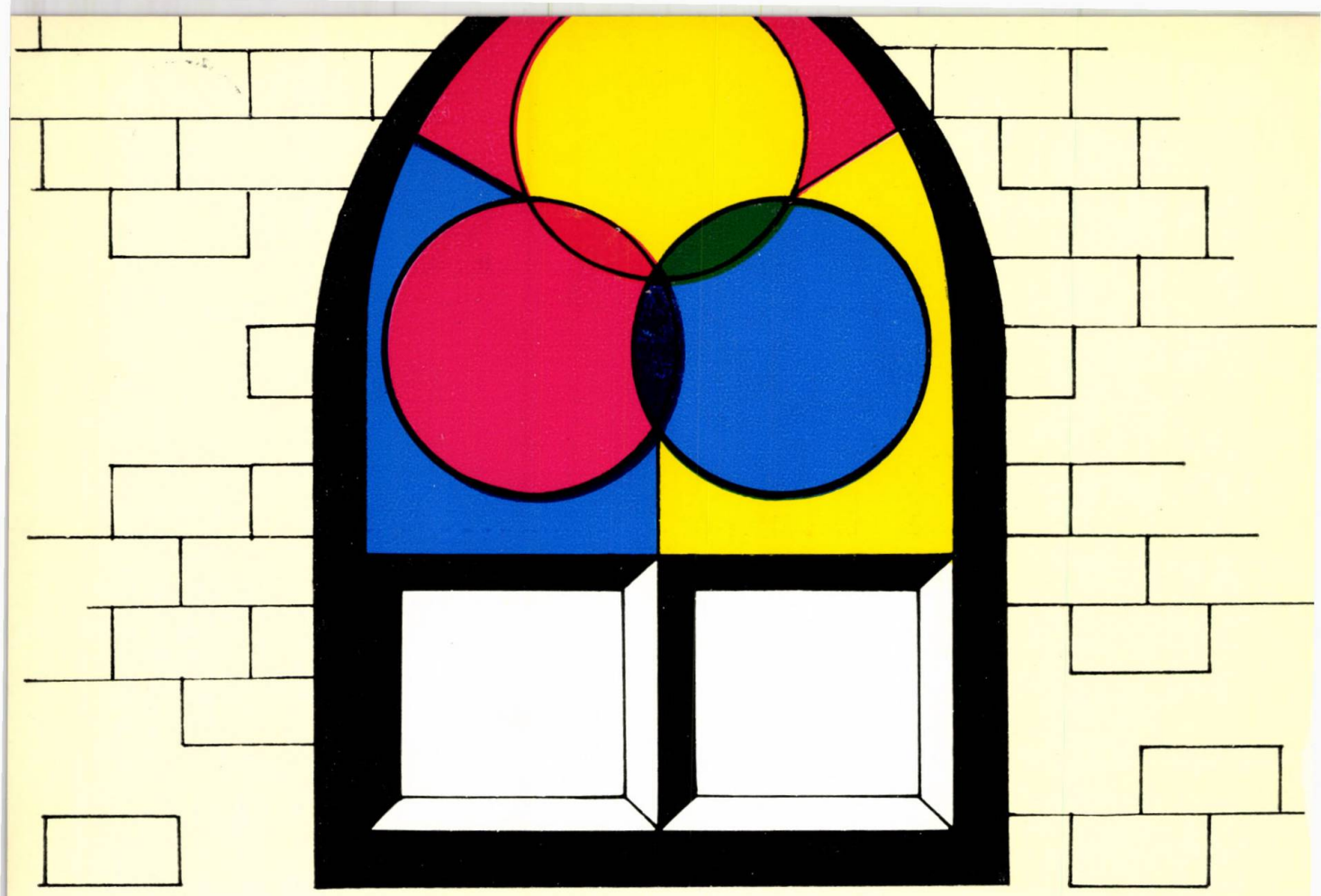
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

mai 1983
vol. 34 pag. 385—480
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (5) 385—480 (1983)

5



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods

about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. • Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697 • P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

mai 1983
vol. 34 pag. 385—480
Chem. Abstr.
RCBUAU 34(5) 385—480 (1983)

5

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; GH. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. I. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

E. CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, R. STANCU și C. TEODORESCU
Determinarea concentrației soluției de *n*-butil-litiu în hidrocarburi 389

V. ȘUNEL și A. CECAL
Sinteze de substanțe anticanceroase. Obținerea clorhidratului N-[di-(β-cloretil)-glicil]-N′-(*p*-aminobenzoil)-L-aspartatului de dietil 394

I. SEBE, L. FLORU, D. IONESCU și C. VLĂDESCU
Pigmenți azoici derivați ai 4-(alchilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilină 398

I. PREJMEREANU, C. V. CULIC și F. IVAN
Influența substituenților aromatici în structura albitorilor optici de tip triazinic 403

M. CIUREANU
Studiu comparativ al structurii electronice a stării fundamentale în complecși moleculari cu acceptori σ 408

D. JIANU, R. PÎRÎU, S. FLOREA și M. BĂNICERU
Purificarea hidrogenului rezidual rezultat la fabricarea alcoolului butilic din crotonaldehidă 415

A. G. MATEESCU
Studiul mecanismului de descompunere termică a electrozilor pozitivi ai bateriilor $Pb[H_2SO_4]PbO_2$ 418

C. CALISTRU, C. LEONTE și S. PETRESCU
Cercetarea echilibrului procesului de obținere a sulfatului de potasiu din soluții reziduale de sulfat de amoniu 423

M. BELCU, A. ISOPESCU și E. PINCOVSCHI
Optimizarea reactoarelor adiabatice pentru procese catalitice eterogene. III. Optimizarea parametrilor caracteristici reactoarelor cu dublă cataliză 428

V. PAMFIL
Sinteza schemei optime de distilare cu ajutorul unui minicalculator programabil 432

I. VARTIRES, N. TOTIR și S. MARCHIDAN
Determinarea microcantităților elementelor din grupa V a prin voltametrie de stripping anodic (As, Sb, Bi) 438

S. DEMETRESCU, V. BĂLAN și I. CHICINAȘ
Dozarea toriului prin spectrometrie de raze X 441

R. POPESCU și G. KALMUȚCHI
Îmbunătățirea stabilității termice a unor faze staționare cromatografice prin adaos de diferite substanțe 446

V. BRÂNZOI și S. STERNBERG
Coroziunea unor oțeluri în ape industriale de rafinărie 450

A. PAVEL
Avarii ale camerelor de cocsare îndelung exploatate. III 454

SCURTE COMUNICĂRI

L. PĂUNESCU
Compuși ai safraninei O cu derivați anorganici 460

● **Cronică 388** ● **Noutăți pe meridiane 463** ● **Documentare 471** ● **Recenzii 402, 422, 427, 449, 459, 462** ● **Brevete 397, 431**

COPERTA: Combinatul de produse sodice-Govora. Vedere parțială

CONTENTS

E. CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, R. STANCU, C. TEODORESCU
Determination of the n-butyl-lithium Solution Concentration in Hydrocarbons 389

V. ŞUNEL, A. CECAL
Synthesis of Anticancerous Compounds. Synthesis of Diethyl N-[di-ß(-chloroethyl)-glicyl-N'-(p-aminobenzoyl)-L-aspartate Hydrochloride 394

I. SEBE, L. FLORU, D. IONESCU, C. VLĂDESCU
Azoic Pigments Derivates of 4-(alkylamino)sulphonyl-2,5-dimetoxyaniline 398

I. PREJMEREANU, C. V. CULIC, F. IVAN
Influence of Aromatic Substituents on the Structure of Triazinic Type Optical Bleaching Agents 403

M. CIUREANU
Comparative Study of the Fundamental State Electronic Structure in Molecular Complexes with σ Acceptors 408

D. JIANU, R. PÎRÎU, S. FLOREA, M. BĂNICERU
Purification of Waste Hydrogen Resulted from Butyl Alcohol Manufacturing from Crotonaldehyde 415

A. G. MATEESCU
Study of the Thermal Decomposition Mechanism of the $Pb(H_2SO_4)PbO_2$ Cells Positive Electrodes 418

C. CALISTRU, C. LEONTE, S. PETRESCU
Study of the Equilibrium of the Process for Potassium Sulphate Manufacturing from Ammonium Sulphate Waste Solutions 423

M. BELCU, A. ISOPESCU, E. PINCOVSCHI
Optimization of Adiabatic Reactors for Heterogeneous Catalytic Processes. III. Optimization of the Parameters Characteristic of the Reactors with Double Catalysis 428

V. PAMFIL
Synthesis of Distillation Optimal Scheme by Means of a Programmable Minicomputer 432

I. VARTIRES, N. TOTIR, S. MARCHIDAN
Determination of Group Va Elements Microquantities by Anodic Stripping Voltametry (As, Sb, Bi) 438

S. DEMETRESCU, V. BĂLAN, I. CHICINAŞ
Thorium Analysis by X Ray Spectrometry 441

R. POPESCU, G. KALMUŢCHI
Improvement of Some Stationary Phases Thermal Stability by Adding Different Substances 446

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG
Corrosion of Some Steels in Refinery Industrial Waters 450

A. PAVEL
Failures of Coking Ovens Operated for a Long Time. III 454

BRIEF REPORTS

L. PĂUNESCU
Compounds of Saphranine O with Inorganic Derivatives 460

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 12—202, România

COVER: Chemical Works of Soda Products-Govora. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Е. ЧАУШЕСКУ, Р. БОРДЕЯНУ, Р. СТАНКУ, К. ТЕОДОРЕСКУ
Определение концентрации раствора н-бутиллития в углеводородах 389

В. ШУНЕЛЬ, А. ЧЕКАЛ
Синтез антиканцеригенных веществ. Получение хлоргидрата диэтил-N-(ди-(β-хлорэтил)-глицил-N′-(п-амино-бензоил)-L-аспарагината 394

И. СЕБЕ, Л. ФЛОРУ, Д. ИОНЕСКУ, К. ВЛЭДЕСКУ
Азо-пигменты, производные 4-(алкиламино)сульфонил-2,5-диментоксианилина 398

И. ПРЕЖМЕРЯНУ, К. В. КУЛИК, Ф. ИВАН
Влияние ароматических заместителей на структуру оптических отбелителей триазинового типа 403

М. ЧУРЯНУ
Сравнительное изучение электронной структуры основного состояния молекулярных комплексов с акцепторами 408

Д. ЖЬЯНУ, Р. ПЫРЫУ, С. ФЛОРЯ, М. БЬЭНИЧЕРУ
Очистка остаточного кислорода, образующегося в производстве бутилового спирта из кротональдегида 415

А. Г. МАТЕЕСКУ
Изучение механизма термического разложения положительных электродов батарей $Pb(H_2SO_4)PbO_2$ 418

К. КАЛИСТРУ, К. ЛЕОНТЕ, С. ПЕТРЕСКУ
Исследование равновесия процесса получения сульфата калия из остаточных растворов сульфата аммония 423

М. БЕЛЬКУ, А. ИСОПЕСКУ, Е. ПИНКОВСКИ
Оптимизация адиабатических реакторов для гетерогенных каталитических процессов. III. Оптимизация параметров, характерных реакторам с двойным катализом 428

В. ПАМФИЛЬ
Синтез оптимальной схемы дистилляции с помощью программируемого миникалькулятора 432

И. ВАРТИРЕС, Н. ТОТИР, С. МАРКИДАН
Определение микроколичеств элементов группы У вольтаметрией анодного стриппинга (As, Sb, Bi) 438

С. ДЕМЕТРЕСКУ, В. БЭЛАН, И. КИЧИНАШ
Дозировка тория при помощи спектрофотометрии рентгеновских лучей 441

Р. ПОПЕСКУ, Г. КАЛЬМУЦКИ
Вклад в улучшение термостабильности некоторых хроматографических стационарных фаз добавлением различных веществ 446

В. БРЫНЗОЙ, С. ШТЕРНБЕРГ
Коррозия сталей в промышленных водах переработки нефти 450

А. ПАВЕЛ
Аварии камер коксования продолжительной эксплуатации. III 454

КРАТКИЕ СООБЩНИЯ

Л. ПЭУНЕСКУ
Соединения сафранина О с неорганическими производными 460

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

ОБЛОЖКА: Комбинат натриевых продуктов-Говора. Частный вид

INHALT

E. CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, R. STANCU, C. TEODORESCU
Bestimmung der Konzentration der n-Butyl-Lythium – Lösung aus Kohlenwasserstoffen 389

V. ŞUNEL, A. CECAL
Synthese der Antikrebsstoffe. Herstellung des N-[di-(ß-chloräthyl)-glycil]-N'(p-aminobenzoyl)-L-diäthylasparatchlorhydrats 394

I. SEBE, L. FLORU, D. IONESCU, C. VLĂDESCU
Azopigmente, Derivate des 4-(-alkylamino)sulfonyl-2,5-dimetoxianilins 398

I. PREJMEREANU, C. V. CULIC, F. IVAN
Einfluss der aromatischen Substituenten auf die Struktur der optischen Aufheller des Triazintyps 403

M. CIUREANU
Vergleichende Studie der elektronischen Struktur des Grundzustands in den Molekularkomplexen mit Akzeptoren σ 408

D. JIANU, R. PÎRÎU, S. FLOREA, M. BĂNICERU
Reinigung des bei der Herstellung des Butylalkohols aus Krotonaldehyd anfallenden Restwasserstoffs 415

A. G. MATEESCU
Untersuchung des thermischen Zersetzungsmechanismus der positiven Elektroden einer $Pb(H_2SO_4)PO$ – Batterie 418

C. CALISTRU, C. LEONTE, S. PETRESCU
Gleichgewichtsuntersuchung des Herstellungsprozeßes des Kaliumsulfats aus anfallenden Ammoniumsulfatlösungen 423

M. BELCU, A. ISOPESCU, E. PINCOVSCHI
Optimierung der adiabatischen Reaktoren für heterogene kathalytische Prozesse. III. Optimierung der Kennzeichenparameter der Reaktoren mit Doppelkathalyse 428

V. PAMFIL
Synthese des optimalen Destillationsschemas mit Hilfe eines programmierbaren Minirechners 432

I. VARTIRES, N. TOTIR, S. MARCHIDAN
Bestimmung der Mikromengen der Elemente der Va Gruppe durch anodische Strippingvoltametrie (As, Sb, Bi) 438

S. DEMETRESCU, V. BĂLAN, I. CHICINAŞ
Dosierung des Thoriums durch X-Strahlenspektrometrie 441

R. POPESCU, G. KALMUŢCHI
Verbesserung der thermischen Stabilität einiger chromatographischer Stationärphasen durch Zusatz verschiedener Substanzen 446

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG
Korrosion von Stählen in den Raffinerieabwässern 450

A. PAVEL
Schädigung von lange in Betrieb befindlichen Verkockungskammern. III 454

KURZBERICHTE

L. PĂUNESCU
Verbindungen der O-Safranine mit anorganischen Derivaten 460

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Des Kombinat für Sodaprodukte – Govora. Teilansich

SOMMAIRE

E. CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, R. STANCU, C. TEODORESCU
Détermination de la concentration de la solution de n-butyl-lithium aux hydrocarbures 389

V. ŞUNEL, A. CECAL
Synthèse de substances anticancéreuses. Obtenion du chlorhydrate N-di[(ß-chloréthyle)-glycyle]-N'-(p-amino-benzoïl)-L-aspartate de diéthyle 394

I. SEBE, L. FLORU, D. IONESCU, C. VLĂDESCU
Pigments azoïques dérivés de la 4-(alkylamino)sulfonyle-2,5-diméthoxyaniline 398

I. PREJMEREANU, C. V. CULIC, F. IVAN
Influence des substituents aromatiques dans la structure des agents de blanchiment optiques de type triazinique 403

M. CIUREANU
Etude comparative de la structure électronique de l'état fondamentale aux complexes moléculaires à accepteurs σ 408

D. JIANU, R. PÎRÎU, S. FLOREA, M. BĂNICERU
Purification de l'hydrogène résiduel résulté à la fabrication de l'alcool butylique de crotonaldéhyde 415

A. G. MATEESCU
Etude du mécanisme de décomposition thermique des électrodes positives des batterie $Pb(H_2SO_4)PbO_2$ 418

C. CALISTRU, C. LEONTE, S. PETRESCU
Recherche de l'équlibre du processus d'obtention, du sulfate de potassium des solutions résiduaires de sulfate d'ammonium 423

M. BELCU, A. ISOPESCU, E. PINCOVSCHI
Optimisation des réacteurs adiabatiques pour processus catalytiques hétérogènes. III. Optimisation des paramètres caractéristiques aux réacteurs à double catalyse 428

V. PAMFIL
Synthèse du schéma optimal de distillation à l'aide d'un minicalculateur programable 432

I. VARTIRES, N. TOTIR, S. MARCHIDAN
Détermination des microquantités des élements de la groupe Va par voltamétrie de stripping anodique (As, Sb, Bi) 438

S. DEMETRESCU, V. BĂLAN, T. CHICINAŞ
Dosage du thorium par spectrométrie de rayons X 441

R. POPESCU, G. KALMUŢCHI
L'enrichissement de la stabilité thermique de quelques phases stationnaires chromatographiques par addition de différentes substances 446

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG
Corrosion de quelques aciers dans des eaux industrielles de raffinerie 450

A. PAVEL
Avaries des chambres de cokéfaction longtemps exploitées. III 454

BRÊVES COMMUNICATIONS

L. PĂUNESCU
Composés de la safranine O à dérivés inorganiques 460

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România.

COUVERTURE: Combinat de produits aoudiques.-Govora. Vue partielle

Decernarea Steagului roşu şi a Diplomei de onoare ale Consiliului Central al U.G.S.R. Institutului de cercetări chimice-Bucureşti

În ziua de 4 aprilie 1983 a avut loc o şedinţă festivă în cadrul căreia Institutului de cercetări chimice-Bucureşti i-au fost decernate Steagul roşu şi Diploma de onoare de institut fruntaş pe ţară, pentru ocuparea locului I în întrecerea socialistă dintre institutele de cercetare în anul 1982.

La şedinţa festivă au participat tovarăşii Constantin Nicolae, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., preşedintele Consiliului Central al U.G.S.R., Mihail Florescu, membru al C.C. al P.C.R., ministru secretar de stat la Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, Dumitru Necşoiu, secretar al Comitetului municipal de partid Bucureşti, Nicolae Bărbulescu, adjunct al ministrului industriei chimice. Au fost de faţă şi activişti ai organelor locale de partid şi de stat, ai organizaţiilor de masă şi obşteşti, reprezentanţi ai presei şi televiziunii.

Festivitatea s-a desfăşurat într-o atmosferă de entuziasm şi mîndrie patriotică marcată de conferirea prin decret prezidenţial a titlului de ,,Erou al Muncii Socialiste" înmînat de tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretar general al P.C.R., preşedintele Republicii Socialiste România, conducerii institutului în cadrul solemn de la Marea Adunare Naţională, ca urmare a obţinerii patru ani consecutiv a locului I în întrecerea socialistă.

La deschidere, tovarăşa Maria Ionescu, director al ICECHIM, a vorbit despre importanţa acestui moment festiv în viaţa şi activitatea colectivului de oameni ai muncii din Institutul de cercetări chimice Bucureşti şi a trecut în revistă o parte din realizările institutului obţinute în anul 1982.

Tematica de cercetare a institutului a fost orientată în principal spre realizarea de produse şi sortimente noi pentru asimilarea mai rapidă a importurilor, spre elaborarea de tehnologii cu consumuri energetice şi de materiale mai reduse, spre creşterea gradului de valorificare a materiilor prime, în direcţia asigurării unor noi surse de energie şi de materii prime şi modernizării unora din tehnologiile existente.

Planul de cercetare pe anul 1982 a cuprins un număr de 576 obiective destinate realizării unui număr de circa 500 de produse şi sortimente noi din care 57% la faza de laborator, pilot sau experimentări industriale şi 43% la faza de aplicare industrială.

Răspunzînd unor necesităţi imediate ale economiei naţionale s-a realizat finalizarea suplimentară a 90 de teme şi a 21 de lucrări care erau prevăzute pentru anul 1983.

Activitatea institutului pentru reducerea şi eliminarea importurilor de produse chimice în vederea reducerii efortului valutar este concretizată prin introducerea în planul de cercetare a unui număr de 104 teme noi pentru produsele nominalizate prin programele C.N.S.T. şi MICh, finalizarea a 134 teme destinate eliminării importului de produse chimice şi licenţe, aplicarea în instalaţii industriale noi sau existente a unui număr de 69 de tehnologii cu o valoare de reducere a importului de produse chimice de 583,1 mil. lei/an şi prin realizarea prin microproducţie a unor produse de mic tonaj totalizînd o valoare de 54 mil. lei. Toate aceste realizări au dus la depăşirea planului de beneficii de 1,4 ori. În anul 1982 Institutul a omologat împreună cu unităţile beneficiare un număr de 176 de produse şi sortimente noi destinate reducerii importului.

Specialiştii din ICECHIM, pe lîngă activitatea desfăşurată în cadrul comisiilor însărcinate cu analiza importurilor de produse chimice şi stabilirea măsurilor necesare asimilării lor în ţară, au activat în colectivele de analiză cu caracter permanent cercetare-proiectare-producţie, constituite în cursul anului 1982 pentru realizarea sarcinilor concrete, trasate de Plenara C.C. al P.C.R. din martie 1982, în vederea reducerii consumului de materiale şi a creşterii gradului de valorificare a materiilor prime şi materiale pe perioada 1982—1985.

Pe această linie se evidenţiază participarea ICECHIM în cadrul acţiunilor organizate de Comitetul municipal de partid Bucureşti pentru reducerea consumurilor din întreprinderi.

Au fost prezentate în continuare cîteva din realizările mai importante obţinute în anul 1982 în cadrul unităţilor ICECHIM.

Tovarăşa Maria Ionescu a subliniat rolul hotărîtor pe care tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu, în calitate de preşedinte al Consiliului ştiinţific al Institutului şi ca preşedinte al Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, l-a avut şi îl are în orientarea directă cu înaltă competenţă a întregii activităţi a ICECHIM, a promovării cercetării ştiinţifice în general, a dezvoltării tehnologice şi introducerii progresului tehnic în patria noastră.

Au fost în continuare menţionate sarcinile sporite şi de mare răspundere care revin colectivului ICECHIM în anul 1983 şi în perioada imediat următoare, pentru transpunerea în viaţă a prevederilor planului naţional unic de dezvoltare economico-socială şi a programelor speciale trasate de Congresul al XII-lea şi de Conferinţa Naţională a partidului. În centrul activităţii se situează intensificarea lucrărilor de cercetare pentru înlocuirea importului de produse chimice, extinderea capacităţii de microproducţie prin asimilarea produselor de mic tonaj din import, devansarea unor investiţii şi crearea unor noi capacităţi de producţie, acordarea de asistenţă tehnică la punerea în funcţiune şi pentru rezolvarea dificultăţilor întîmpinate la instalaţiile aflate în producţie.

Se va acorda în continuare atenţia cuvenită noilor căi de valorificare superioară a resurselor materiale, acelor tehnologii care vizează schimbarea favorabilă şi lărgirea bazei de materii prime prin utilizarea de noi resurse pentru dezvoltarea industriei chimice.

În încheiere, tovarăşa Maria Ionescu a felicitat întregul colectiv de muncă al ICECHIM pentru rezultatele obţinute şi a adus mulţumiri conducerii C.N.S.T., MICh, centralelor şi unităţilor industriale pentru sprijinul acordat pe parcursul desfăşurării întregii activităţi a institutului.

Oameni ai muncii din unităţile ICECHIM, cercetători, specialişti cu funcţii de răspundere în activitatea de cercetare, au trecut în revistă realizările obţinute, eforturile depuse pentru elaborarea de tehnologii care să permită reducerea şi eliminarea importurilor, diminuarea consumurilor de materii prime şi energie şi s-au angajat pentru realizarea exemplară a sarcinilor ce le revin, pentru creşterea productivităţii şi ridicarea calităţii muncii de cercetare.

Persoanele oficiale prezente la festivitate au evidenţiat activitatea deosebită desfăşurată de tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu pentru dezvoltarea activităţii de cercetare ştiinţifică în general şi a celei chimice în special, evidenţiind progresele înregistrate şi prestigiul de care se bucură activitatea de cercetare chimică din ţara noastră. De asemenea au felicitat colectivul ICECHIM pentru frumoasele rezultate obţinute. Tovarăşul Nicolae Constantin, preşedintele Consiliului Central al U.G.S.R., a felicitat întregul colectiv de oameni ai muncii din ICECHIM pentru ocuparea şi în anul 1982 a locului fruntaş pe ţară şi a înmînat conducerii institutului pentru a 14-a oară, Steagul roşu şi Diploma de onoare de institut fruntaş pe ţară în întrecerea socialistă.

În încheierea festivităţii oamenii muncii din ICECHIM au adresat Comitetului Central al Partidului Comunist Român, tovarăşului Nicolae Ceauşescu, o telegramă. Telegrama exprimă angajarea plenară a întregului colectiv ICECHIM, pentru îndeplinirea exemplară a tuturor sarcinilor ce-i revin, pentru afirmarea pe scară tot mai largă a creaţiei tehnico-ştiinţifice româneşti.

D. ŞOTCĂ

ELENA CEAUŞESCU
RADU BORDEIANU
RODICA STANCU
CONSTANŢA TEODORESCU

Determinarea concentraţiei soluţiei de *n*-butil-litiu în hidrocarburi

C.Z.547.25:543.8

A fost elaborată o nouă metodă de determinare a concentraţiei reale a soluţiilor de compuşi organo-litici, bazată pe reacţia specifică a acestora cu olefine aromatice ca α-metilstirenul sau difeniletilena în mediu de tetrahidrofuran, urmată de retitrarea compuşilor coloraţi rezultaţi cu n-butanol. Metoda prezintă avantaje faţă de celelalte metode cunoscute pentru determinarea conţinutului de catalizator efectiv din soluţii, este reproductibilă şi dă rezultate corecte chiar în prezenţa unor cantităţi mari de butoxid de litiu.

A novel method for assaying the actual concentration of solutions of organo-lithium compounds is described. The method is based on a specific reaction with aromatic olefins, e.g. α-methylstyrene or diphenylethylene in tetrahydrofuran and subsequent back titration of the resulting coloured species with n-butanol, and offers certain advantages over other known methods for determining the content of active catalyst in hydrocarbon solutions. The reproducibility and accuracy are good, even in the presence of large amounts of lithium butoxide.

Разработан новый метод определения реальной концентрации литии-органических соединений в растворе, путем их взаймодействия в тетрагидрофуране с олефиноароматическими углеводородами, такими как метилстирол или дифенилэтилен, и последующим титрованием образующихся цветных соединений н-бутанолом. По сравнению с другими, предлагаемый метод обладает такими преимуществами как хорошая воспроизводимость и точность результатов даже при большом содержании бутоксилития.

În procesele de polimerizare anionică în care se utilizează drept catalizator *n*-butil-litiul, cunoaşterea precisă şi cît mai rapidă a concentraţiei soluţiilor sale prezintă o importanţă deosebită, datorită corelaţiei strînse dintre cantitatea de catalizator introdusă în amestecul de reacţie şi masa moleculară a polimerilor rezultaţi.

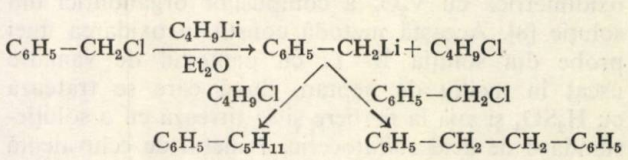
Se cunosc numeroase metode pentru determinarea concentraţiei soluţiilor de compuşi organolitici. Cea mai simplă dintre acestea este metoda titrării directe, bazată pe hidroliza alchillitiului prin reacţia:

$$R - Li + H_2O \rightarrow R - H + LiOH$$

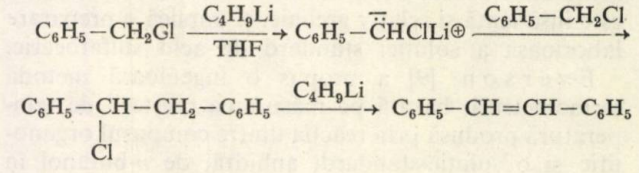
Hidroxidul de litiu rezultat este apoi titrat cu acid clorhidric în prezenţă de fenolftaleină. Principalul dezavantaj al metodei constă în faptul că soluţiile de compuşi organolitici conţin în mod obişnuit, prin reacţia cu urmele de apă şi oxigen, cantităţi variabile de compuşi ca LiOH, Li_2O, ROLi sau ROOLi, care nu iniţiază reacţiile de polimerizare, dar care în urma hidrolizei dau o cantitate de hidroxid de litiu, care se adaugă celei rezultate prin hidroliza alchillitiului.

În consecinţă, analiza prin titrare directă indică de obicei concentraţii mai ridicate de compus organolitic decît cele reale. Diferenţele pot fi uneori foarte importante, în special pentru soluţiile mai vechi, care conţin cantităţi mari de produs de descompunere. O oarecare ameliorare poate fi adusă metodei dacă se ia precauţia să se analizeze doar stratul superior, limpede, al soluţiilor decantate.

Acest dezavantaj major a făcut să se caute alte metode de determinare, bazate pe reacţii specifice ale compuşilor organolitici. Cea mai răspîndită dintre acestea este metoda dublei titrări propusă de Gilman şi Haubein [1], utilizînd reacţia cu clorură de benzil în mediu de eter anhidru. În dietileter are loc formarea intermediară a benzil-litiului, neizolabil în condiţiile reacţiei [1, 2]:



În tetrahidrofuran reacţia ia un mers diferit, ducînd la formarea în final a stilbenului [3]:



În ambele cazuri compusul organolitic este consumat integral prin reacţia cu clorura de benzil. Canti-

Acad. dr. ing. ELENA CEAUŞESCU, Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie.
Ing. RADU BORDEIANU, ing. RODICA STANCU, ICECHIM — Bucureşti
Ing. CONSTANŢA TEODORESCU, ICECHIM, Secţia de cercetări, Brazi

tatea totală de litiu prezentă în probă este mai întîi determinată prin titrare directă. O altă probă din soluția de compus organolitic este tratată cu clorură de benzil, după care este hidrolizată și titrată cu acid clorhidric, determinîndu-se astfel litiul prezent sub forma diferiților compuși R—Li. Diferența dintre rezultatele celor două titrări dă concentrația reală de R—Li. O variantă a metodei care constă în utilizarea 1,2-dibrometanului sau a bromurii de alil în locul clorurii de benzil a fost propusă de Gilman și Cartledge [4].

Deși metoda dublei titrări dă în mod normal rezultate corecte, în cazul soluțiilor de compuși organolitici care conțin proporții ridicate de alcoxizi de litiu, se constată erori [5]. În special alcoxizii terțiari de litiu reacționează lent cu clorura de benzil sau 1,2-dibrometanul, producînd erori în plus. De asemenea, pot să mai apară erori prin faptul că virajul este greu de observat în prezența hidrocarburilor [6].

O variantă a metodei dublei titrări se bazează pe tratarea soluției de compus organolitic cu o cantitate cunoscută de soluție standard de iod în eter anhidru, avînd loc o eliminare de iodură de litiu [7]:

$$R-Li + I_2 \rightarrow R-I + LiI$$

Excesul de iod se titrează cu tiosulfat de sodiu în prezență de amidon ca indicator, determinîndu-se astfel conținutul de impurități din soluția de analizat. Pe o altă probă de soluție de R—Li se efectuează o titrare directă cu acid clorhidric. Diferența rezultatelor celor două titrări dă, ca și în cazul metodei Gilman, concentrația de compus organolitic. Metoda are o serie de dezavantaje, dintre care cel mai important este legat de dificultățile practice ale utilizării unei soluții standard de iod în eter. Datorită volatilității ridicate a eterului, factorul soluției de iod poate varia rapid necesitînd etalonări frecvente, iar pe de altă parte eterul anhidru este higroscopic și umiditatea acestuia poate produce falsificarea rezultatelor prin hidroliza R—Li. În fine, reacția compușilor organolitici cu iodul poate fi însoțită de o cuplare:

$$2\ R-Li + I_2 \rightarrow R-R + 2\ LiI$$

Prezența acestei reacții modifică stoichiometria procesului în ansamblu, introducînd erori.

O altă metodă indirectă constă în determinarea oxidimetrică cu V_2O_5 a compușilor organolitici din soluție [8]. Această metodă constă în oxidarea unei probe din soluția R—Li cu pentoxid de vanadiu uscat în mediu de heptan, după care se tratează cu H_2SO_4 și apă la fierbere și se titrează cu o soluție-standard de acid sulfatoceric. Punctul de echivalență se stabilește potențiometric. Reacția de oxido-reducere este cantitativă și nu este influențată chiar de prezența unor cantități mari de alcooxizi de litiu. Metoda este însă lentă și relativ greoaie, și implică o preparare laborioasă a soluției standard de acid sulfatoceric.

Everson [9] a propus o ingenioasă metodă termometrică, bazată pe măsurarea creșterii de temperatură produsă prin reacția dintre compusul organolitic și o soluție-standard, anhidră, de *n*-butanol în toluen:

$$R—Li + n\text{-}C_4H_9OH \rightarrow R-H + n\text{-}C_4H_9OLi$$

Reacția este cantitativă și insensibilă chiar la prezența unor cantități mari de impurități în soluția de R—Li. Titrarea se efectuează într-un vas cu manta vidată și agitare magnetică, în care se introduce cu ajutorul unei micropompe dozatoare un debit constant de soluție de butanol peste proba de R—Li, în mediu de toluen. Temperatura este măsurată continuu cu ajutorul unui termistor introdus în vasul de titrare. Punctul de echivalență este atins în momentul în care încetează creșterea de temperatură. Metoda este precisă, dar necesită o aparatură complicată.

Pentru determinarea concentrației soluțiilor foarte diluate de *n*-butil-litiu, Urwin și Reed [10] au elaborat o metodă combinată, bazată pe rezonanța magnetică nucleară și absorbția în ultraviolet. În această metodă, RMN se folosește pentru determinarea concentrației unor soluții-etalon de butil-litiu față de o soluție-standard de mesitilen. Prin această metodă absolută se pot obține rezultate precise pînă la concentrații de 0,1 M. Soluțiile de concentrație cunoscută servesc apoi la etalonarea metodei de absorbție în ultraviolet la lungimea de undă de 285 nm, la care absorbția variază liniar cu concentrația de butillitiu. Se pot determina astfel, cu o precizie de $\pm 5\%$, concentrații de pînă la 10^{-3} M. Metoda lui Urwin și Reed, deși precisă, necesită un echipament complicat și nu este aplicabilă pentru determinări curente.

Se amintesc metodele de determinare a concentrației compușilor organolitici bazate pe reacții de culoare specifice. Astfel, Eppley și Dixon [6] au propus titrarea unei cantități cunoscute de acid organic (acid benzoic) cu soluție de R—Li, în mediu de dimetilsulfoxid și monoglim, folosind drept indicator trifenilmetanul. Pînă la punctul de echivalență are loc formarea de benzoat de litiu (incolor), iar la depășirea acestuia se formează trifenilmetillitiul de culoare roșie:

$$R-Li + (C_6H_5)_3CH \rightarrow R-H + (C_6H_5)_3CLi$$

Metoda, deși directă, este incomodă prin numărul mare de reactivi necesari. Ceva mai recent s-a sugerat utilizarea unei reacții de culoare cu sulfiminele [11]:

$$R'-N=S=N-R' + R-Li \rightarrow LiRS(NR')_2$$

Această metodă necesită, de asemenea, reactivi speciali și nu prezintă avantaje deosebite față de celelalte metode enumerate.

Au mai fost elaborate diferite metode speciale care permit determinarea concentrației centrilor activi în amestecurile de reacție conținînd polimeri vii, care sînt mai bine adaptate pentru măsurarea concentrațiilor mici de compuși organolitici și nu sînt perturbate de prezența polimerilor în probă.

Una dintre cele mai interesante metode din această categorie a fost dată de Brower și McCormick [12] și se bazează pe faptul că soluțiile active ale anionilor polistiril sau poli-α-metilstiril sînt intens colorate, iar produsele de descompunere ale acestora cu *n*-propanolul sînt incolore. Soluția de analizat conținînd anionii coloraţi este picurată dintr-o biuretă într-un vas de titrare în care se află sub agitare, o cantitate cunoscută de soluție standard de

n-propanol, pînă la apariţia culorii roşii caracteristice anionilor din probă, ceea ce indică consumarea completă a alcoolului din soluţia-standard. Metoda a fost elaborată iniţial pentru soluţii de polistiril-sodiu, dar, în principiu, poate fi aplicată fără modificări şi pentru alţi contraioni, inclusiv litiul.

Szwarc [13] a elaborat o metodă de determinare a concentraţiei de polimeri vii prin titrare cu iodură de metil. Proba de analizat se introduce într-un vas vidat în care se admite CH_3I sub formă de vapori, după care se îndepărtează prin evaporare toţi componenţii volatili ai amestecului de reacţie. Reziduul solid se preia cu apă şi benzen, iar în stratul apos se titrează iodura anorganică prin procedeul uzual.

O altă metodă de determinare a fost propusă de Trouton şi Szwarc [14] şi comportă reacţia dintre compusul organolitic şi cetona lui Michler cu formarea unei leucobaze, care este apoi oxidată. Intensitatea culorii compusului rezultat, determinată spectrofotometric, este proporţională cu conţinutul de centri activi (C—Li) din probă.

În cele ce urmează se va descrie o metodă de determinare a concentraţiei reale a soluţiilor de compuşi organolitici în hidrocarburi, bazată pe culoarea intensă a anionilor cu structură benzilică rezultaţi prin reacţia dintre R—Li şi monomeri din clasa olefinelor aromatice. Metoda este directă şi prin aceasta simplă şi precisă şi nu este influenţată chiar de prezenţa unor cantităţi relativ mari de alcoxizi. Aplicarea metodei va fi descrisă pentru cazul determinării concentraţiei soluţiilor de *n*-butil-litiu, dar ea poate fi folosită fără modificări şi pentru alţi compuşi organolitici reactivi faţă de olefinele aromatice.

Principiul metodei

Reacţia dintre *n*-butil-litiu sau alţi compuşi organolitici şi olefinele aromatice duce la formarea unor anioni coloraţi.

Această reacţie reprezintă etapa de iniţiere în polimerizarea anionică a monomerilor aromatici respectivi şi decurge cu viteze foarte mari în prezenţă de baze Lewis, de exemplu în tetrahidrofuran [8]. Aceste specii moleculare sînt intens colorate în roşu, prezentînd un maxim de absorbţie la lungimea de undă de 337 nm (în tetrahidrofuran) [15].

Tabelul 1

PARAMETRII SPECTRELOR DE ABSORBŢIE ELECTRONICĂ AI UNOR COMPUŞI ORGANO-LITICI

R — Li	Maximul absorbţiei, λ_{max} nm	Coeficientul de extincţie molară, log ε
Etil-litiu	—	1,70 [1]
n-Butil-litiu	—	1,50 [1]
Benzil-litiu	330	3,98
α-Metilbenzil-litiu	330	4,08
Polistiril-litiu	335	4,00
Poli-α-metil-stiril-litiu	340	4,26 [2]
1, 1-Difenil-*n*-hexil-litiu[3]	496	4,26
	315	3,50

1) la 300 nm; 2) valoare obţinută pentru cumilpotasiu; 3) produsul de reacţie dintre 1,1-difeniletilenă şi *n*-butil-litiu

În această metodă se foloseşte drept indicator o olefină aromatică, de preferinţă nepolimerizabilă în condiţiile determinării, iar titrarea compusului se realizează cu o soluţie heptanică de *n*-butanol. Întrucît speciile colorate (stiril şi polistiril-litiu) se formează numai prin reacţia stirenului cu alchillitiul şi nu cu alţi compuşi conţinînd litiu, eventual prezenţi în soluţia de analizat (LiOH, Li_2O, ROLi, ROOLi), rezultatul analizei reprezintă concentraţia reală de R—Li.

Ca indicator se poate utiliza orice monomer care în condiţiile analizei dă un anion intens colorat: stirenul, α-metilstirenul, difeniletilena etc. Indicatorii pot fi reversibili, ca de exemplu α-metilstirenul, la care polimerul se află în echilibru cu monomerul la temperatura ordinară, sau ireversibili, ca de exemplu stirenul, la care echilibrul este complet deplasat spre formarea de polimer. În varianta descrisă, a fost utilizat ca indicator α-metilstirenul, uşor accesibil şi care dă anioni α-metilstiril şi poli-α-metilstiril puternic coloraţi. Ca mediu de reacţie se preferă tetrahidrofuranul întrucît, spre deosebire de dietileter, nu reacţionează, în condiţiile analizei cu compuşii organolitici. Anionii coloraţi rezultaţi prin reacţia dintre compusul organolitic şi indicator pot fi titraţi cu o mare varietate de compuşi. Alcoolii prezintă avantajul unei reacţii practic instantanee şi stoichiometrice cu R—Li. Dintre alcooli a fost ales *n*-butanolul, care are o masă moleculară suficient de ridicată (74,12 $g.mol^{-1}$) ceea ce reduce erorile la prepararea soluţiilor şi la titrare. De asemenea, volatilitatea *n*-butanolului este relativ apropiată de de a *n*-heptanului în care este dizolvat. Heptanul este un solvent convenabil prin purificarea sa simplă. Întrucît precizia analizei este influenţată negativ de prezenţa urmelor de apă în soluţia de butanol, utilizarea heptanului este avantajoasă prin absorbţia sa mai redusă de apă atmosferică decît a altor hidrocarburi uzuale (98 p.p.m. la echilibru la 20°C).

Pentru eliminarea surselor de erori, toate manipulările reactanţilor şi titrarea propriu-zisă se efectuează în atmosferă de argon purificat.

Prepararea reactivilor

Metoda descrisă necesită următorii reactivi:

— soluţie α-metilstirenică în tetrahidrofuran, de concentraţie 10% vol;

— soluţie de *n*-butanol în heptan, de concentraţie 0,5 M;

— soluţie de *n*-butil-litiu în ciclohexan de concentraţie aprox. 0,2 M.

Prepararea soluţiei de α-metilstiren

α-Metilstirenul a fost purificat prin distilare în vid şi uscare pe hidrură de calciu. Tetrahidrofuranul a fost refluxat timp de două ore pe granule de KOH, după care a fost distilat pe o coloană cu 20 talere teoretice (TT).

Pentru uscare, tetrahidrofuranul distilat a fost stocat pe site moleculare 4 Å activate.

Pentru prepararea soluţiei 50 ml α-metilstiren au fost completati la 500 ml cu tetrahidrofuran;

după omogenizare soluția a fost păstrată într-un vas brun.

Prepararea soluției de n-butanol

Butanolul (Reactivul, p.a.) de puritate 99,8%, determinată prin cromatografie de gaz, a fost distilat pe o coloană cu 20 TT și uscat prin stocare pe site moleculare 4 Å activate.

Heptanul (Merck, p.a.) a fost, de asemenea, purificat prin distilare pe o coloană cu 20 TT și uscat pe site moleculare 4 Å activate.

Soluția de *n*-butanol a fost preparată prin cîntărirea unei cantități de 37,06 gr într-o fiolă și completarea la 1000 ml cu n-heptan, într-un balon cotat.

Prepararea soluției n-butil-litiu

Soluția de *n*-butil-litiu a fost preparată prin diluarea cu ciclohexan distilat și uscat pe site moleculare 4 Å, a unei soluții de concentrație 1,5 mol/l rezultată din sinteză. Concentrația soluției diluate a fost de 0,25 M.

Se poate renunța la prepararea unei soluții speciale de *n*-butil-litiu, folosindu-se pentru pregătirea mediului chiar soluția de *n*-butil-litiu de analizat, cu condiția ca aceasta din urmă să nu aibă o concentrație prea ridicată.

Este recomandabil ca soluțiile preparate să fie păstrate în biurete automate cu robinete de teflon, sub atmosferă de argon dezoxigenat și uscat. În special pentru soluția de *n*-butil-litiu sînt indicate biuretele cu piston de teflon, care asigură o închidere bună și înlătură pericolul gripărilor.

Modul de lucru

Într-un balon de sticlă cu capacitatea de 150 ml, cu fund plat, prevăzut cu agitare magnetică, un șlif central pentru introducerea probei și a reactivilor și un șlif lateral pentru purjare cu argon, uscat în prealabil în etuvă și răcit sub argon, se introduc 20 ml soluție indicatoare de α-metilstiren în tetrahidrofuran. Se picură apoi, sub agitare, soluție de *n*-butil-litiu, pînă la apariția unei colorații roșii intense, stabile, caracteristice anionilor α-metilstiril. Dacă această colorație se menține timp de 5 min sub agitare, se picură soluție de butanol în *n*-heptan pînă la virajul de la culoarea roșie inițială la o culoare galben-verzuie. Adăugînd în continuare soluție de *n*-butanol, se observă un al doilea viraj de la verde la incolor. Oricare dintre aceste viraje poate fi considerat ca punct de zero al mediului, cu condiția ca titrarea probei de analizat să se facă pînă la atingerea aceluiași viraj.

După stabilirea mediului de reacție se introduc în balon, în contracurent de argon, 3 ml din soluția *n*-butil-litiu de analizat. Se observă din nou apariția instantanee a colorației roșii intense, caracteristice reacției cu indicatorul. Se titrează apoi cu soluție de *n*-butanol pînă la virajul roșu-verde sau verde-incolor.

Concentrația probei de *n*-butil-litiu se calculează prin următoarea relație:

$$C_{BuLi} = m \cdot V/v \qquad [mmol \cdot ml^{-1}]$$

unde:

V este volumul soluției de *n*-butanol folosit la titrare, ml;
v — volumul probei de *n*-butil-litiu de analizat, ml;
m — molaritatea soluției de *n*-butanol, mmol/ml.

Rezultate și discuții

Metoda descrisă a fost testată în diferite condiții experimentale pentru determinarea gradului de reproductibilitate și al preciziei. Într-o primă serie de determinări a fost măsurată concentrația aceleiași soluții de *n*-butil-litiu, folosind de fiecare dată mediu proaspăt cu viraj roșu-verde atît pentru realizarea mediului, cît și pentru titrarea propriu-zisă (seria a, tab. 2). Acestea au fost comparate cu o altă serie efectuată în aceleași condiții cu diferența că s-a urmărit atingerea virajului verde-incolor (seria b, tab. 2). Se constată că alegerea virajului nu influențează rezultatele determinărilor.

În scopul evaluării sensibilității metodei față de prezența butoxidului de litiu, au fost efectuate determinări succesive ale unor probe de *n*-butil-litiu în același mediu, urmărindu-se atingerea virajului fie la verde, fie la incolor (seriile c și d, tab. 3). Din datele prezentate se constată că, deși concentrația de butoxid de litiu a crescut de la o determinare la alta în urma reacției butil-litiului cu butanolul, nu se poate remarca o deviere sistematică a rezultatelor obținute în măsurători succesive.

Tabelul 2

DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI UNEI SOLUȚII DE *n*-BUTIL-LITIU ÎN MEDIU PROASPĂT. INDICATOR: α-METILSTIRENUL

Nr. crt.	v *n*-BuLi, ml	V BuOH, ml	[BuLi], mol·l^{-1}	Culoarea virajului
1a	1,29	3,22	1,248	verde
2a	1,72	4,32	1,256	verde
3a	2,02	5,02	1,243	verde
4a	1,60	3,98	1,244	verde
5a	2,22	5,57	1,254	verde
1b	2,60	6,48	1,246	incolor
2b	1,30	3,25	1,250	incolor
3b	1,47	3,67	1,248	incolor
4b	2,25	5,58	1,240	incolor
5b	2,10	5,22	1,243	incolor

Tabelul 3

DETERMINĂRI SUCCESIVE ALE CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE *n*-BUTIL-LITIU ÎN ACELAȘI MEDIU. INDICATOR: α-METILSTIREN

Nr. crt.	v *n*-BuLi, ml	V BuOH, ml	[BuLi], mol·l^{-1}	[BuOLi], mol·l^{-1}	Culoarea virajului
1c	2,19	5,39	1,231	0,098	verde
2c	1,12	2,79	1,245	0,130	verde
3c	0,90	2,24	1,244	0,150	verde
4c	0,75	1,87	1,247	0,165	verde
5c	1,45	3,62	1,248	0,188	verde
1d	2,10	5,22	1,243	0,096	incolor
2d	2,74	6,77	1,235	0,163	incolor
3d	1,61	4,01	1,245	0,188	incolor
4d	1,50	3,72	1,240	0,207	incolor
5d	1,12	2,75	1,228	0,218	incolor

Tabelul 4

DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE *n*-BUTIL-LITIU PRIN METODA GILMAN-CARTLEDGE (REACTIV: BROMURĂ DE ALIL)

Nr. crt.	[Litiu total] mol·l^{-1}	[*n*-BuLi] mol·l^{-1}
1e	1,427	1,280
2e	1,430	1,288
3e	1,425	1,283
4e	1,428	1,286
5e	1,427	1,287

Tabelul 5

DETERMINAREA COMPARATIVĂ A CONCENTRAȚIEI UNEI SOLUȚII DE *n*-BUTIL-LITIU FOLOSIND CA INDICATOR DIFENILETILENA, RESPECTIV α-METILSTIRENUL. VIRAJ LA VERDE

Nr. crt.	*v* *n*-BuLi, ml	*V* BuOH, ml	[BuLi], mol·l^{-1}	[BuOLi], mol·l^{-1}	Indicator
1f	1,36	3,38	1,243	0,068	difeniletilenă
2f	2,15	5,36	1,247	0,135	difeniletilenă
3f	1,50	3,75	1,250	0,166	difeniletilenă
4f	2,25	5,60	1,245	0,199	difeniletilenă
5f	1,80	4,47	1,241	0,218	difeniletilenă
1g	2,60	6,49	1,248	0,111	α-metilstiren
2g	2,15	5,38	1,252	0,162	α-metilstiren
3g	1,80	4,47	1,242	0,190	α-metilstiren
4g	1,50	3,77	1,258	0,208	α-metilstiren
5g	2,05	5,11	1,249	0,228	α-metilstiren

Tabelul 6

PARAMETRII STATISTICI AI DETERMINĂRILOR

Seria	Media	Dispersia $s^2 \cdot 10^5$	Abaterea medie pătratică $s \cdot 10^3$
a	1,249	3,40	5,83
b	1,245	1,58	3,97
c	1,243	4,75	6,89
d	1,238	4,67	6,83
e	1,285	1,07	3,27
f	1,245	1,22	3,49
g	1,248	5,40	7,35

Tabelul 7

ANALIZA DISPERSIONALĂ

Între seriile	Dispersia în grupe $s_1^2 \cdot 10^5$	Dispersia între grupe $s_2^2 \cdot 10^5$	$F = s_2^2 / s_1^2$	$F_{crit.,\ 0,05}$
a/b	0,249	0,324	1,301	10,1
c/d	0,471	0,576	1,223	10,1
a/c	0,407	0,900	2,208	10,1
a/e	0,223	32,041	143,400	10,1
f/g	2,310	0,810	0,351	10,1

Concentrația aceleiași soluții de *n*-butil-litiu a fost determinată, pentru comparație, prin metoda clasică Gilman-Cartledge. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4 (seria e).

Pentru a se decela o eventuală influență a naturii olefinei aromatice folosite drept indicator, au fost efectuate determinări comparative utilizînd ca indicator difeniletilena, respectiv α-metilstirenul (viraj la verde). În fiecare serie de determinări (seriile f și g, tab. 5) s-a folosit același mediu, deci titrările au avut loc în prezența unor cantități crescătoare de butoxid de litiu. Se constată că natura indicatorului nu influențează rezultatele determinărilor.

Parametrii statistici ai celor șapte serii de determinări sînt prezentați în tabelul 6. După cum se poate observa, reproductibilitatea metodei propuse a fost practic aceeași în toate variantele testate și egală cu cea a metodei de referință Gilman-Cartledge.

Analiza dispersională monofactorială ale cărei date sînt prezentate în tabelul 7 arată că între rezultatele obținute prin diferitele variante testate ale metodei nu există diferențe semnificative. Aceasta demonstrează că se poate alege fie virajul la verde, fie virajul la incolor, iar prezența chiar a unor concentrații ridicate de butoxid de litiu nu influențează rezultatul determinărilor, indiferent de natura olefinei alese drept indicator. În consecință, există posibilitatea de a se efectua determinări succesive ale concentrației unor probe de *n*-butil-litiu în același mediu, ceea ce constituie un avantaj al metodei propuse.

Tot din datele prezentate în tabelul 7, se observă că între valorile concentrației soluției de compus organolitic determinată prin metoda propusă și cele rezultate prin metoda clasică Gilman-Cartledge există diferențe semnificative, deși acestea sînt în valoare absolută relativ reduse: metoda Gilman-Cartledge dă valori cu circa 3,2% mai ridicate decît cele rezultate prin metoda propusă.

O explicație posibilă a acestei diferențe ar fi aceea că în cursul hidrolizei amestecului de compuși ai litiului care se efectuează în metoda Gilman-Cartledge are loc și hidroliza parțială a compusului organic halogenat. Hidracidul rezultat reacționează cu hidroxidul de litiu, reducînd concentrația acestuia, astfel încît conținutul de impurități determinat prin această metodă rezultă mai mic decît cel real și în consecință concentrația de compus organolitic activ rezultă mai ridicată decît cea reală.

Bibliografie

1. GILMAN, H., HAUBEIN, S. H., J. Am. Chem. Soc. **66**, 1944, p. 1515.
2. JONS, R. G., GILMAN, H., Org. Reactions **6**, 1951, p. 339.
3. HOEG, D. F., LUSK, D. I., J. Am. Chem. Soc. **86**, nr. 5, 1964, p. 928.
4. GILMAN, H., CARTLEDGE, F. K., J. Organomet. Chem. **2**, nr. 3, 1964, p. 447.
5. KAMIENSKI, C. W., ESMAY, D. L., J. Org. Chem. **25**, nr. 10, 1960, p. 115.
6. EPPLEY, R. J., DIXON, J. A., J. Organomet. Chem. **8**, 1967, p. 176.
7. CLIFFORD, A. P., OLSEN, R. R., Anal. Chem. **32**, nr. 3, 1960, p. 544.
8. COLLINS, P. F., KAMIENSKI, C. W., ESMAY, D. L., ELSTEAD, R. B., Anal. Chem. **33** nr. 2, 1961, p. 468.
9. EVERSON, W. L., Anal. Chem. **36**, nr. 4, 1964, p. 854.
10. URVIN, J. R., REED, P. J., J. Organomet. Chem. **15**, nr. 1, 1968, p. 1.
11. KUYPER, J., KEIJZER, P. C., VRIEZE, K., J. Organomet. Chem. **116**, nr. 1, 1976, p. 1.
12. BROWER, F. M., McCORMICK, H. W., J. Polymer. Sci. A **1**, nr. 5, 1973, p. 1749.
13. SZWARC, M., „Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes", Wiley-Interscience New York, 1968.
14. TROUTON, J., SZWARC, M., Macromol. Chem. **37**, 1960, p. 39.
15. VAANCK, R., DORAN, M. A., J. Am. Chem. Soc. **85**, nr. 11, 1963, p. 1651.

Intrat în redacție: 24.II.1983

VALERIU ŞUNEL
ALEXANDRU CECAL

Sinteze de substanţe anticanceroase

Obţinerea clorhidratului N-[di-(ß-cloretil)-glicil]-N'-(*p*-aminobenzoil)-L-aspartatului de dietil

C.Z. 615.7

În scopul încercărilor asupra acţiunii citostatice a unor combinaţii chimice faţă de tumori experimentale, s-a sintetizat o nouă azotiperită cu gruparea di-(ß-cloretil)-aminică grefată pe un tripeptid, format din restul acidului N-glicil-N'-(p-aminobenzoil)-L-asparagic. Natura suportului ar putea conferi alchilantului o toxicitate redusă şi o selectivitate superioară. Structura compuşilor a fost stabilită pe bază de analize chimice, spectre în IR şi de absorbţie în ultraviolet. Spectrele de absorbţie în ultraviolet au precizat existenţa unor interinfluenţe electronice ale grupărilor de atomi prezente în moleculele compuşilor analizaţi.

In order to test the cytostatic action of some compounds toward experimental tumours a new N-mustard was synthesized containing the di-(β-chloroethyl)-amine group grafted on a tripeptide consisting of the N-glicyl-N'-(p-aminobenzoyl)-L-asparagic acid residue. The support would confer a rather low toxicity and high selectivity to the alkylating agent. The compound structures were elucidated by chemical analyses as well as by IR and UV spectral measurements. The UV absorption spectra revealed some reciprocal electronic influences between the atom groups in the molecules of the compounds under investigation.

С целью проверить влияние на цитостатическое действие некоторых химических соединений на экспериментальные опухоли был синтезирован новый азотиперит, с группировкой ди-(β-хлорэтил/-амин, привитой на трипептиде, образованном из остатка λ-глицил-N'-(/п-аминобензоил)-L-аспарагиновой кислоты. Природа носителя могла бы придавать алкилирующему агенту пониженную токсичность и высокую селективность. Структура соединений была установлена на основе химического анализа, ИК и абсорбционных ультрафиолетовых спектров. Ультрафиолетовые спектры абсорбции выявили существование некоторых электронных взаимовлияний атомных группировок, присутствующих в молекулах анализированных соединений.

Printre substanţele care inhibă creşterea tumorilor maligne se numără şi unii compuşi cu efect alchilant cum sînt azotiperitele. Dezavantajul în tratamentul cu substanţe alchilante este toxicitatea lor mare, afectînd şi unele ţesuturi normale ca epiteliul intestinal sau organele hematopoetice. Cercetările actuale urmăresc îmbunătăţirea caracteristicilor biologice ale alchilanţilor, punîndu-se accent pe ridicarea indicelui terapeutic concomitent cu scăderea toxicităţii produselor. Astfel, prin legarea restului di-(β-cloretil)-aminic de molecula diferitelor substanţe biologic active [1—11], precum şi prin blocarea electronilor neparticipanţi ai azotului, implicîndu-i într-un sistem de conjugare amidic [12—17], s-a reuşit să se sintetizeze azotiperite cu acţiune mai selectivă, lipsite de efecte secundare şi cu o toxicitate mai scăzută. Aceste date au justificat preocuparea autorilor de a sintetiza într-o serie de lucrări anterioare [14 — 20] di-(β-cloretil). amine cu gruparea activă grefată pe derivaţi ai acidului *L*-asparagic şi *L*-asparaginei.

Dr. chim. VALERIU ŞUNEL şi dr. chim. ALEXANDRU CECAL, Institutul politehnic-Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

Partea experimentală

Esterul dietilic al acidului N-(p-aminobenzoil)-L-asparagic (I)

A fost obţinut prin tratarea acidului *N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic cu alcool etilic, saturat în prealabil cu acid clorhidric gazos [18].

Monocloracetil-N-(p-aminobenzoil)-L-aspartatul de dietil (II)

Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu refrigerent de reflux, se prepară o suspensie din 0,05 moli ester dietilic al acidului *N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic (I) în 300 ml benzen anhidru, peste care se adaugă

0,06 moli clorură a acidului monocloracetic și 10 ml piridină. Amestecul se refluxează, pe baie de apă, timp de 2 ore. Excesul de benzen s-a îndepărtat prin distilare, iar clorhidratul de piridină care rezultă prin spălări repetate cu apă distilată. Produsul, sub forma unei mase uleioase, în urma acestor spălări, se transformă în cristale de culoare galben închis. S-a purificat prin dizolvare în alcool etilic la cald și precipitare cu apă. După filtrare, compusul se usucă în etuvă cu vid, la temperatura de 60°C, timp de 10 h. S-a obținut un produs solid, galben-deschis, cu randament de 70,8%.

N-[di-(β-hidroxietil)-glicil]-N'-(p-aminobenzoil)-L-aspartatul de dietil (III)

Într-un balon de 100 ml, prevăzut cu refrigerent de reflux, se dizolvă, 0,011 moli monocloracetil-*N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartat de dietil (II) în 50 ml acetonă anhidră, peste care se adaugă 0,015 moli acetat de sodiu anhidru, 0,015 moli dietanolamină și 0,0015 moli iodură de potasiu. Conținutul balonului se încălzește la reflux pe baie de apă, timp de 20 h. Sărurile insolubile se îndepărtează prin filtrare, iar acetona prin distilare. Reziduul, sub forma unei pulberi de culoare galben-deschis se purifică prin dizolvare în acetonă și adăugare de apă distilată pînă la apariția precipitatului. După filtrare și uscare sub vid la temperatura de 70°C, produsul pur are aspectul unei pulberi incolore. Randament — 67,4%.

Clorhidratul N-[di-(β-hidroxietil)-glicil]-N'-(p-aminobenzoil)-L-aspartatului de dietil (IV)

Într-un balon de 100 ml cu două gîturi, prevăzut cu agitator mecanic și un barbotor de acid clorhidric gazos, se dizolvă 0,010 moli *N*-[di-(β-hidroxietil)-glicil]-*N'*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartat de dietil (III) în 10 ml alcool etilic. Conținutul balonului se răcește la temperatura de 0°C, după care se trece un curent de acid clorhidric gazos, pînă la saturare. Se adaugă apoi, în mai multe porțiuni, eter etilic, saturat și el în prealabil, cu acid clorhidric gazos, cînd precipită un produs cristalin incolor. Se filtrează la vid și se usucă în etuvă sub presiune scăzută la temperatura de 110°C. Randament — 66,5%.

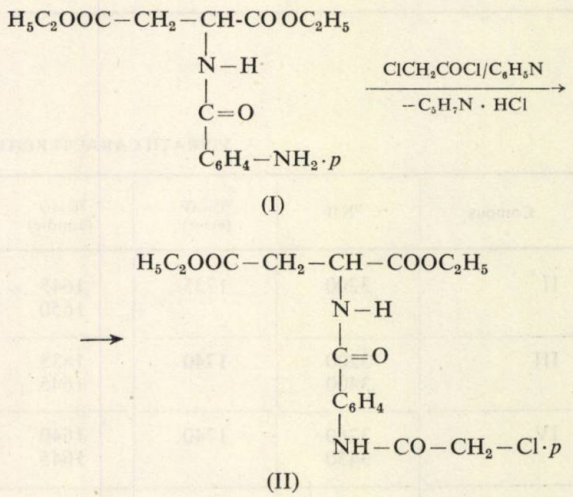
Clorhidratul N-[di-(β-cloretil)-glicil]-N'-(p-aminobenzoil)-L-aspartatului de dietil (V)

Într-un balon de 250 ml cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent cu tub de uscare, agitator mecanic și un sistem de răcire, se pregătește o suspensie formată din 0,038 moli clorhidrat de *N*-[di-(β-hidroxietil)-glicil]-*N'*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartat de dietil (IV) în 100 ml cloroform anhidru. Se pornește agitatorul, se realizează temperatura între −5 și −8°C și se introduc 0,02 moli pentaclorură de fosfor, în mai multe porțiuni într-un interval de 40—60 min. După introducerea întregii cantități de pentaclorură de fosfor, se mai continuă agitarea încă 2 h menținînd temperatura între aceleași limite. Se evaporă cloroformul la presiune scăzută și temperatură 20—25°C, pînă la un volum de 25 ml. Prin adăugare de eter etilic anhidru și eter de petrol anhidru (2 : 1) se separă un produs cristalin de culoare albă. Se filtrează și se usucă în etuvă, sub vid, la temperatura de 35°C, timp de 4 h. Randament — 60,8%.

Rezultate și discuții

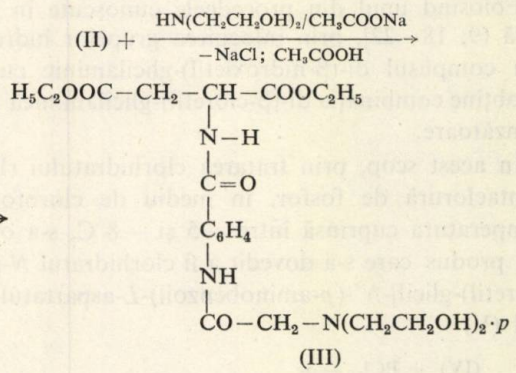
Pentru a studia relația dintre structura chimică și activitatea biologică, în prezenta lucrare s-a sintetizat o azotiperită cu gruparea activă grefată pe un tripeptid format din restul acidului *N*-glicil-*N'*-*p*-aminobenzoil-*L*-asparagic.

În acest scop, s-a folosit esterul dietilic al acidului *N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic, (I) [18] care, prin acilare cu clorura acidului monocloracetic, în mediu de benzen anhidru și în prezența piridinei, a dus la monocloracetil-*N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartatul de dietil (II)



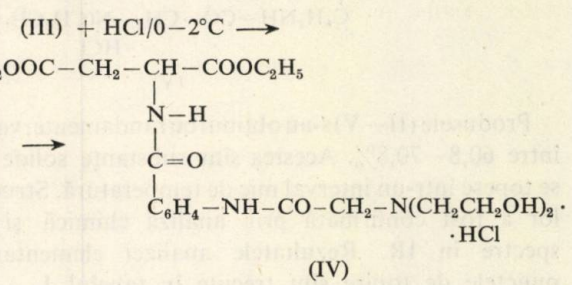
(I) (II)

Condensînd monocloracetil-*N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartatul de dietil (II) cu dietanolamină în mediu de acetonă, în prezența acetatului de sodiu și a iodurii de potasiu, s-a obținut *N*-[di-(β-hidroxietil)-glicil-]-N'-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartatul de dietil (III)



(III)

Făcînd să acționeze la rece acidul clorhidric gazos asupra compusului (III) dizolvat în alcool etilic, s-a obținut, cu randament aproape cantitativ, clorhidratul *N*-[di-(β-hidroxietil)-glicil]-*N'*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartatului de dietil (IV)



(IV)

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COMPUȘILOR (II—V)

Compusul	Formula moleculară	C, %		H, %		Cl, %		N, %		Temperatura de topire, °C
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	
II	$C_{17}H_{21}ClN_2O_8$	53,12	53,34	5,46	5,57	9,24	9,39	7,29	7,69	109—111
III	$C_{21}H_{31}N_3O_8$	55,62	55,78	6,84	7,08	—	—	9,27	9,25	140—143
IV	$C_{21}H_{32}ClN_3O_8$	51,48	51,64	6,53	6,71	7,25	7,64	8,58	8,78	260—262
V	$C_{21}H_{30}Cl_3N_3O_6$	47,86	48,17	5,68	5,88	20,22	20,60	7,95	8,18	123—125

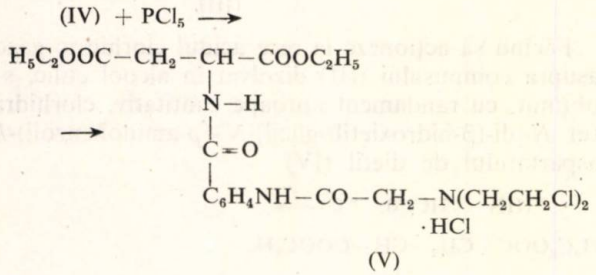
Tabelul 2

VIBRAȚII CARACTERISTICE ÎN IR (cm^{-1}) ALE COMPUȘILOR (II—V)

Compus	νNH	νC=O (ester)	νC=O (amidic)	νC—H	νC—OH	νC—N *(terț)*	νC—Cl	νC—H (aromatic)
II	3200	1735	1645 1650	1175 1190	—	—	780	795 810
III	3200 3400	1740	1635 1645	1170 1200	1070	1300	—	820 840
IV	3260 3450	1740	1640 1645	1170 1200	1074	1315	720	825 850
V	3375 3460	1745	1650 1665	1150 1170	—	1300	740 765	840 855

Folosind unul din procedeele cunoscute în literatură (9, 18—22], prin înlocuirea grupelor hidroxilice din compusul di-(β-hidroxietil)-glicilaminic cu clor, se obține combinația di-(β-cloretil)-glicilaminică corespunzătoare.

În acest scop, prin tratarea clorhidratului (IV) cu pentaclorură de fosfor, în mediu de cloroform la temperatura cuprinsă între —5 și —8°C, s-a obținut un produs care s-a dovedit a fi clorhidratul *N*-[di-(β-cloretil)-glicil]-*N'*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartatul de dietil (V)



(V)

Produsele (II—V) s-au obținut cu randamente, variind între 60,8—70,8%. Acestea sînt substanțe solide care se topesc într-un interval mic de temperatură. Structura lor a fost confirmată prin analiză chimică și prin spectre în IR. Rezultatele analizei elementare și punctele de topire sînt trecute în tabelul 1.

Spectrele în infraroșu au fost înregistrate cu un aparat Spekord-71, folosindu-se tehnica pastilării cu KBr. Principalele benzi identificate [23] sînt trecute în tabelul 2.

Pentru o caracterizare mai completă a structurii substanțelor sintetizate, precum și a influenței naturii substituenților, s-au trasat și spectrele de absorbție în ultraviolet-vizibil.

Este cunoscut [24] că grefarea unor substituenți pe nucleul benzenic provoacă deplasarea benzilor de absorbție de tip $\pi - \pi^*$ ale ciclului către lungimi de undă mai mari. Deplasarea maximului de absorbție depinde de poziția și caracterul substituenților. Cea mai pronunțată deplasare a maximului de absorbție apare cînd substituenții se găsesc în poziția para [25, 26].

Spectrele electronice de absorbție ale compușilor (I—V) au fost înregistrate în soluție de dimetilformamidă cu un spectrofotometru Spekord AV-Vis. Grosimea celulei s-a menținut aceeași (0,2 cm) în toate determinările. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3.

Pentru identificarea benzilor de absorbție în domeniul UV s-a avut în vedere absorbția esterului dietilic al acidului *N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic (I), luat ca termen de comparație. Compușii analizați prezintă o singură bandă de absorbție în UV situată între 281,7—366 nm. Din examinarea valorilor ε_{max} de ordinul 10^4, pentru cele cinci produse luate în

Tabelul 3

MAXIMELE DE ABSORBȚIE ȘI COEFICIENȚII DE EXTINCȚIE AI COMPUȘILOR (I—V)

Compusul	Concentrația, mol l^{-1}	λ_{max}, nm	ε_{max}
I	$2 \cdot 10^{-4}$	281,7	$1,94 \cdot 10^4$
II	$2 \cdot 10^{-4}$	285	$2,02 \cdot 10^4$
III	$2 \cdot 10^{-4}$	309,2	$2,16 \cdot .0^4$
IV	$2 \cdot 10^{-4}$	345	$2,75 \cdot 10^4$
V	$2 \cdot 10^{-4}$	366	$3,76 \cdot 10^4$

studiu reiese faptul că tranziția este de tip $\pi-\pi^*$. Deplasarea maximului de absorbție către lungimi de undă mai mari este o consecință a influenței substituenților asupra electronilor neparticipanți ai azotului, electroni ce intră în conjugare cu sistemul aromatic. În cazul derivaților (II—V), natura substituenților de la grupa aminică exercită asupra moleculei un efect batocrom mai puternic ce poate fi reprezentat prin următoarea ordine de descreștere a densității de sarcină pe atomul de azot:

$$-COCH_2Cl < -COCH_2N(CH_2CH_2OH)_2 < -COCH_2N(CH_2CH_2OH)_3 \cdot HCl < -COCH_2N(CH_2CH_2Cl)_2 \cdot HCl$$

Concluzii

S-au sintetizat patru derivați (II—V) ai esterului dietilic al acidului *N*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic (I), necitați în literatura de specialitate.

S-a obținut o nouă azotiperită (V) sub formă de clorhidrat, prin reacția de clorurare a *N*-[di-(β-hidroxietil)-glicil]-*N'*-(*p*-aminobenzoil)-*L*-aspartatului de dietil (IV) cu pentaclorură de fosfor.

Gruparea di-(β-cloretil)-aminică, fiind grefată pe molecula unui tripeptid, poate conferi produsului (V) o toxicitate redusă și o selectivitate superioară cu proprietăți de agent alchilant.

Au fost explicate majoritatea benzilor ce apar în spectrele IR ale produselor sintetizate (II—V), confirmîndu-se prin aceasta structura lor moleculară, determinată prin metode chimice.

Studiindu-se spectrele electronice de absorbție în ultraviolet, s-a constatat existența unor interinfluențe electronice ale grupărilor de atomi, prezente în moleculele compușilor analizați (II—V).

Bibliografie

1. KNUNIANȚ, I.L., KILDIȘEVA, O.V. și GOLUBEVA, N.E., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1956, p. 1418
2. PAULIUKONIS, A.A., KARPAVICIUS, K.I., KILDIȘEVA, O.V. și KNUNIANȚ, I.L., Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1968, p. 2777
3. BERGEL, E. și STOCK, I.A., J. Chem. Soc., 1957, p. 4563
4. PAULIUKONIS, A.A., KARPAVICIUS, K.I., KILDIȘEVA, O.V. și KNUNIANȚ, I.L., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1969, p. 133
5. BERLIN, A.E. și BRANOVIȚKAEA, V.P., Zhur. Obshchei Khim.,**30**, 1960, p. 324.
6. BUDEANU, C.H. și DRUȚĂ, I.D., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S.I.c, **8**, 1962, p. 225.
7. BUDEANU, C.H. și DRUȚĂ, I.D., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S.I.c, **10**, 1964, p. 45.
8. DRUȚĂ, I.D. și BUDEANU, C.H., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S.I.c, **20**, 1974, p. 47.
9. BUDEANU, C.H. și DRUȚĂ, I.D., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S.I.c, **14**, 1968, p. 183.
10. CIUGUREANU, C., ȘUNEL, V., BUDEANU, C.H., DĂNEȚ, D. și DĂNEȚ, R., Rev. Chim, **30**, nr. 11, 1979, p. 1073.
11. APOSTOLESCU, M., ȘUNEL, V., GOLGOȚIU, T. și DĂNEȚ, D., Rev. Chim., **34**, nr. 10, 1979, p. 988.
12. DRUȚĂ, I.D. și BUDEANU, C.H., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S.I.c, **19**, 1973, p. 71.
13. ARNOLD, H. și BOURSEAUX, F., Angew. Chem., **70**, 1958, p. 539.
14. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S.I.c, **17**, 1971, p. 207.
15. BUDEANU, C. H., ȘUNEL, V., IANCU, I., DĂNEȚ, D. și DĂNEȚ, R., Rev. medicochirurgicală, Iași, **77**, 1973, p. 817.
16. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S.I.c, **20**, 1974, p. 199; 59; 207.
17. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., Bul. I.P.I., S. II. c, **25**, 1978, p. 95.
18. ȘUNEL, V., BUDEANU, C. H., MAZILU, I. și APOSTOLESCU, M., Bul. I.P.I., S. II. c, **25**, 1979, p. 85.
19. BUDEANU, C. H., ȘUNEL, V., IORGA, T. și CECAL, A., Rev. farmacia, București, **28**, 1980, p. 1.
20. BUDEANU, C. H., IVAS, E. și ȘUNEL, V., Bul. I.P.I., S. II. c, **27**, 1981, p. 71.
21. BUDEANU, C. H. și DRUȚĂ, I. D., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S. I. c, **11**, 1965, p. 147.
22. FLETCHOR, T. L. și WETZEL, H. W., J. Org. Chem., **25**, 1960, 1348.
23. AVRAM, M. și MATEESCU, D., Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică, Ed. tehnică, București, 1966.
24. JAFFE, H. și ORCHIM, M., Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley a. Sons, New-York, 1962, p. 182—195.
25. RAO, K., Electronîe spectrî v himii Izd. Mir, M., 1964, p. 27—36.
26. POGANY, I. și BANCIU, M., Metoda fizice în chimia organică, Ed. științifică București, 1972, p. 131—175.

Intrat în redacție: 3.III.1982

brevete

COMPOZIȚIE DE ADITIVI PENTRU UNSORI LUBRIFIANTE MULTIFUNCȚIONALE

Brevet R.S.R. nr. 76502

Invenția se referă la o compoziție de aditivi pentru unsori lubrifiante multifuncționale.

Compoziția de aditivi conform invenției este constituită dintr-un amestec sinergetic între 60—95% greutate, alchil-1-naftol sau alchil 2-naftol, la care radicalii alchil conțin de la 3 pînă la 12 atomi de carbon, ca antioxidant și 5—40% greutate aditiv anticorosiv, antirugină, constituit din diester oleic al trietanolaminei sau monoetanolamida acizilor naftenici.

Avantajele aplicării invenției sînt următoarele:

— prin adăugarea a 0,5—3% greutate în unsori lubrifiante multifuncționale, se conferă acestora proprietăți antioxidante și anticorosive;

— nu modifică proprietățile structurale ale unsorilor;

— asigură stabilitate la stocare și stabilitate termică a unsorilor;

— se obțin din materii prime ușor accesibile.

Dosar nr. 76502
Data înregistrării: 20.12.1978
Data publicării: 20.04.1981
Int. C.³.: ClOMl/14
Titular: Combinatul petrochimic — Teleajen, Ploiești

ION SEBE
LUCIAN FLORU
DUMITRU IONESCU
CONSTANTIN VLĂDESCU

Pigmenți azoici derivați de 4-(alchilamino) sulfonil-2,5-dimetoxianilină

C.Z. 667.22

Se prezintă sinteza și stabilirea structurii a trei 4-(alchilamino) sulfonil-2,5-dimetoxianiline și a unor noi pigmenți azoici, obținuți prin cuplarea sărurilor de diazoniu ale celor trei aniline cu diverse componente de cuplare de tip azonaftoli. Structura compușilor sintetizați a fost stabilită prin spectroscopia în IR, RMN și spectre electronice.

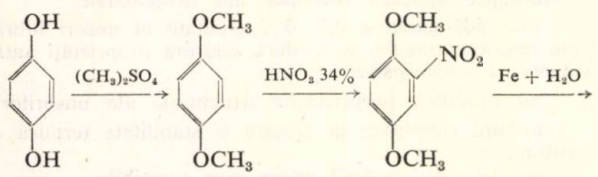
The synthesis and establishirg of the structure of three 4-(alkylamine)sulphonyl-2,5-dimetoxyanilines and of some new azoic pigments obtained by coupling the diazonium salts of the three anilines with several azonaphtol type coupling compounds is presented. The structure of the synthesized compounds was established by IR and RMN spectroscopy and electronic spectra.

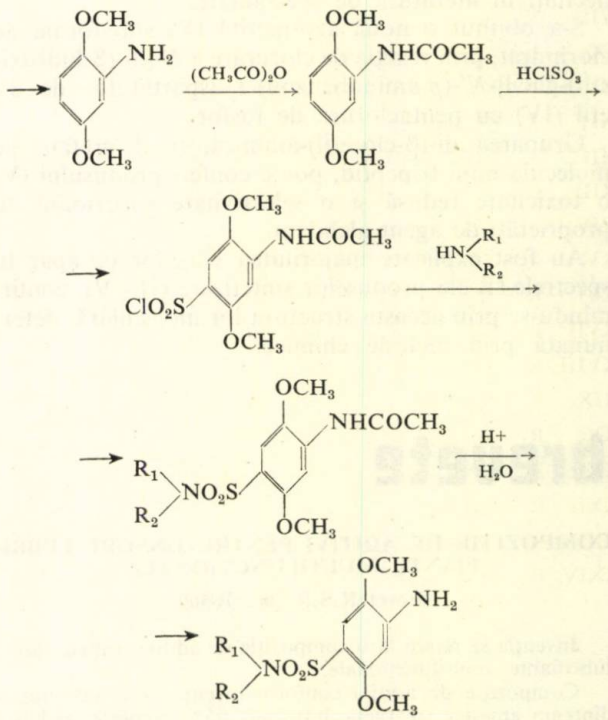
В работе описаны синтез и установление структуры трех 4-/алкиламино/сульфонил-2,5-диметоксианилинов и некоторых новых азопигментов, полученных присоединением солей диазония трех анилинов с различными компонентами присоединения азонафтольного типа. Строение синтезированных соединений было установлено с помощью ИК и ЯМР спектроскопии а также электронных спектров.

Literatura de specialitate menționează cîțiva pigmenți obținuți din diazocomponente de tipul *o*-anisidinei și *o*-toluidinei avînd grefat pe nucleul benzenic un substituent sulfonamidic. Pigmentul Roșu (C.I. 12490), cunoscut sub numele de Permanent Carmin F B, foarte mult apreciat pentru excelenta stabilitate la lumină și buna sa rezistență la numeroși solvenți, se obține prin cuplarea 5-(dietilamino) sulfonil-2-metoxianilinei diazotate cu naftolul AS-ITR [1]. În 1958 firma Höechst patentează cîțiva pigmenți de culoare roșu-violet derivînd de la 4-(ciclohexenil-metilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilină [2].

În această lucrare, se descrie obținerea unei serii de pigmenți azoici prin cuplarea a trei diazocomponente sulfonamidice cu diverse componente de cuplare.

4-(Alchilamino)sulfonilanilinele utilizate drept diazocomponente au fost obținute conform schemei de reacție (1):



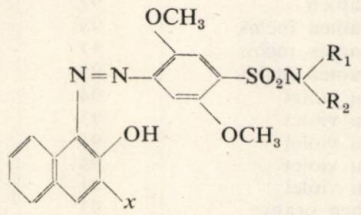


1. $R_1 = R_2 = Me$
2. $R_1 = R_2 = Et$
3. $R_1 = H$, $R_2 = iPr$

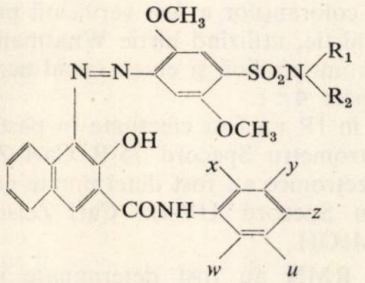
Schema 1

Dr. chim. ION SEBE, dr. ing. LUCIAN FLORU, dr. chim. DUMITRU IONESCU și ing. CONSTANTIN VLĂDESCU, Institutul politehnic București. Facultatea de tehnologie chimică.

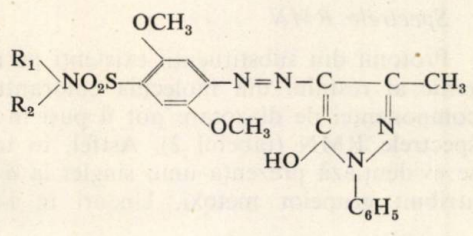
Prin cuplarea 4-(alchilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilinelor diazotate, cu β-naftol, acid β-hidroxinaftoic, azonaftolii AS, AS—D, AS—ITR, AS—LC, AS—RL, AS—OL, AS—G şi 1-fenil-3-metil-5-pirozolona se obţin pigmenţii azoici cu următoarele structuri (schema 2):



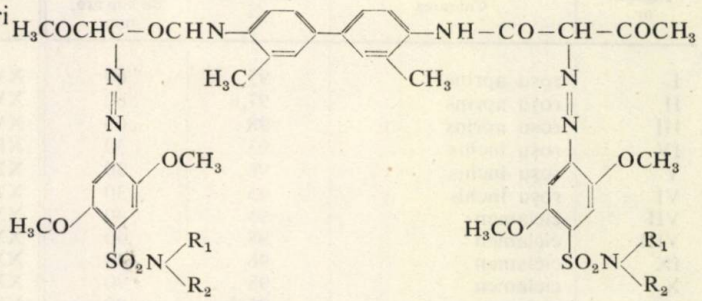
I: $x = H$, $R_1 = R_2 = Me$
II: $x = H$, $R_1 = R_2 = Et$
III: $x = H$, $R_1 = H$, $R_2 = i\text{-Pr}$
IV: $x = COOH$ $R_1 = R_2 = Me$
V: $x = COOH$ $R_1 = R_2 = Et$
VI: $x = COOH$ $R_1 = H, R_2 = i\text{-Pr}$



VII: $R_1 = R_2 = Me$, $x = y = z = u = w = H$
VIII: $R_1 = R_2 = Et$, $x = y = z = u = w = H$
IX: $R_1 = H$, $R_2 = i\text{Pr}$ $x = y = z = u = w = H$
X: $R_1 = R_2 = Me$ $x = CH_3$, $y = z = u = w = H$
XI: $R_1 = R_2 = Et$ $x = CH_3$, $y = z = u = w = H$
XII: $R_1 = H$, $R_2 = i\text{Pr}$ $x = CH_3$, $y = z = u = w = H$
XIII: $R_1 = R_2 = Me$ $x = z = OCH_3$, $u = Cl$, $w = H$
XIV: $R_1 = R_2 = Et$ $x = z = OCH_3$, $u = Cl$, $w = H$
XV: $R_1 = H$, $R_2 = i\text{Pr}$ $x = z = OCH_3$ $u = Cl$, $y = w = H$
XVI: $R_1 = R_2 = Me$ $x = u = OCH_3$, $z = Cl$, $y = w = H$
XVII: $R_1 = R_2 = Et$ $x = u = OCH_3$, $z = Cl$, $y = w = H$
XVIII: $R_1 = H$, $R_2 = i\text{Pr}$ $x = u = OCH_3$, $z = Cl$, $y = w = H$
XIX: $R_1 = R_2 = Me$ $x = y = u = w = H$, $z = OCH_3$
XX: $R_1 = R_2 = Et$ $x = y = u = w = H$, $z = OCH_3$
XXI: $R_1 = H$, $R_2 = i\text{Pr}$ $x = y = u = w = H$, $z = OCH_3$
XXII: $R_1 = R_2 = Me$ $x = OCH_3$, $y = z = u = w = H$
XXIII: $R_1 = R_2 = Et$ $x = OCH_3$ $y = z = u = w = H$
XXIV: $R_1 = H$, $R_2 = i\text{Pr}$ $x = OCH_3$, $y = z = u = w = H$



XXV: $R_1 = R_2 = Me$
XXVI: $R_1 = R_2 = Et$
XXVII: $R_1 = H$, $R_2 = i\text{Pr}$



XXVIII: $R_1 = R_2 = Me$
XXIX: $R_1 = R_2 = Et$
XXX: $R_1 = H$, $R_2 = i\text{Pr}$

Schema 2

Partea experimentală

1. *Sinteza 4-(dimetilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilinei, 4-(dietilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilinei şi 4-(izopropilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilinei* comportă următoarele etape:

a. Alchilarea hidrochinonei [3] se face utilizînd agent de metilare dimetilsulfatul, ce se adaugă peste hidrochinonă dizolvată într-o soluţie de NaOH. Se obţine randament maxim, 93% cînd se lucrează în raport 1 : 2; 2 : 2,2 hidrochinonă dimetilsulfat: NaOH. Dimetoxibenzenul are punctul de topire 56°C.

b. Nitrarea dimetoxibenzenului [3] se efectuează cu acid azotic, 34% prin adăugarea dimetoxibenzenului în mici porţiuni în acesta. Se obţine 2,5-dimetoxinitrobenzen cu punctul de topire 70°C şi randament 91%.

c. Reducerea 2,5-dimetoxinitrobenzenului [4] se realizează cu fier şi apă în mediu de electrolit. Produsul se izolează prin extracţie cu benzen. Se obţine un produs cu punctul de topire 81°C şi randamentul 88%.

d. Acilarea 2,5-dimetoxianilinei [5] se face cu anhidridă acetică în acid acetic glacial. Randamentul reacţiei este 93%, iar punctul de topire al produsului 91°C.

e. Sulfoclorurarea 2,5-dimetoxiacetanilidei are loc prin adăugarea ei în porţiuni mici, în acid clorsulfonic şi încălzire la 60°C timp de 1/2 h. Amestecul de reacţie se toarnă pe apă cu gheaţă se filtrează şi se obţine sulfoclorura [6] cu un randament al reacţiei de 98% şi punctul de topire 160—163°C.

f. Amidarea 4-acetilamino-2,5-dimetoxibenzensulfoclorurii. Într-un balon prevăzut cu agitator, termometru şi refrigerent ascendent se introduc 0,25 moli amină (dimetilamina, dietilamină, izopropilamină) şi 10 ml apă. Timp de 4 h se adaugă sulfoclorură în mici porţiuni, astfel încît temperatura să nu depăşească 20°C, după care se lasă la 20—25°C sub agitare timp de 4 h.

Masa de reacţie se acidulează cu HCl 35% pînă la reacţie acidă pe hîrtie roşu Congo. Se filtrează, iar precipitatul se spală cu apă rece pînă la *p*H neutru. Se obţine 4-(dimetilamino) sulfonil-2,5-dimetoxiacetanilida cu randament de 80% şi punct de topire 185°C, 4-(dietilamino)sulfonil-2,5-dimetoxiacetanilida cu ran-

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE PIGMENȚILOR I—XXX

Pigment nr.	Culoarea	Randament, %	Timp de cuplare, min.	Colorant nr.	Culoare	Randament, %	Timp de cuplare min.
I	roșu aprins	95	60	XVI	ciclamen	97	60
II	roșu aprins	97,8	60	XVII	ciclamen închis	98	60
III	roșu aprins	98	60	XVIII	ciclamen închis	97	60
IV	roșu închis	93	30	XIX	ciclamen închis	95	60
V	roșu închis	96	30	XX	roșu violet	94	60
VI	roșu închis	95	30	XXI	roșu violet	93	60
VII	ciclamen	95	40	XXII	roșu violet	95	60
VIII	ciclamen	98	40	XXIII	roșu violet	95	60
IX	ciclamen	96	40	XXIV	roșu violet	91	60
X	ciclamen	98	90	XXV	galben orange	93	30
XI	ciclamen	95,6	90	XXVI	galben orange	98	30
XII	galben muștar	97	90	XXVII	galben orange	98	30
XIII	ciclamen	96	60	XXVIII	galben	96	30
XIV	ciclamen	96	60	XXIX	galben	96	60
XV	ciclamen	95	60	XXX	galben	98	30

dament 85% și punctul de topire 146°C și 4-(izopropilamino)sulfonil-2,5-dimetoxiacetanilida cu randament de 87% și punct de topire 229°C.

g. Hidroliza 4-(alchilamino)sulfonilacetanilidelor are loc prin încălzire în soluție de acid clorhidric și sulfuric timp de 3 h. La răcire și tratare cu alcalii pînă la *p*H slab bazic, precipită aminele cu randamentele și punctele de topire prezentate în continuare:

Amina	p.t., °C	Randament, %
4-(Dimetilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilina	176	73
4-(Dietilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilina	158	79
4-(Izopropilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilina	208	78

2. *Sinteza pigmenților azoici*

a. Diazotarea 4-(alchilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilinelor (1—3) se efectuează după metoda diazotării directe [7].

b. Cuplarea 4-(alchilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilinelor 1—3 cu: β-naftol, acid 2-hidroxi-3-naftoic, naftol AS, AS—D, AS—ITR, AS—LC, AS—RL, AS—OL, AS—G și 1-fenil-3-metil-5-pirazolină.

Componentele de cuplare utilizate au fost dizolvate în soluții concentrate de NaOH în exces (care ulterior se neutralizează cu soluție de HCl sau H_2SO_4) și în prezență de alcool etilic. Practic cuplarea se realizează prin adăugarea treptată și sub agitare a soluției acide reci a sării de diazoniu (0,1 moli) peste soluția alcalină (0,1 moli) rece (5—10°) controlîndu-se permanent existența unui *p*H slab alcalin (7,5—8) în masa de reacție. Reacția se definitivează în 60 min. În final masa se acidulează cu soluție de HCl conc. la un *p*H = 6—6,5. Precipitatul obținut se filtrează și se spală de mai multe ori cu apă după care se usucă la 60—70°C. Culoarea, timpul de cuplare și randamentele coloranților obținuți sînt date în tabelul 1.

Puritatea coloranților a fost verificată prin cromatografie pe hîrtie, utilizînd hîrtie Whatmann impregnată cu α-bromnaftalină și eluent, acid acetic : cloroform în raport 4 : 1.

Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KB cu un spectrometru Specord 75/R Carl Zeiss Jena. Spectrele electronice au fost determinate cu un spectrofotometru Specord UV-viz Carl Zeiss Jena, în soluții de MeOH.

Spectrele RMN au fost determinate în $CDCl_3$, utilizîndu-se TMS ca etalon intern, cu un spectrometru RMN Varian EM 360 L.

Rezultate obținute și interpretarea lor

Pigmenții sintetizați, I—XXX au fost caracterizați prin spectroscopie în IR, UV-VIZ, RMN.

Spectrele în IR

Principalele grupe funcționale din moleculele aminelor 1—3 și a pigmenților I—XXX au fost caracterizate prin spectroscopie în IR.

În spectrele tuturor compușilor s-au identificat benzi de absorbție de intensitate mare în regiunea 1 160—1 180 cm^{-1} și 1 300—1 340 cm^{-1} care au fost atribuite vibrațiilor simetrice și antisimetrice ale grupei SO_2, în concordanță cu datele din literatură [8].

Prezența grupelor metoxi s-a putut evidenția prin maximul de absorbție specific din jur de 2 850 cm^{-1} și cu ajutorul absorbției intense de la 1 110 cm^{-1}. Grupa amidică a putut fi caracterizată cu ajutorul benzii de la 1 650 cm^{-1}.

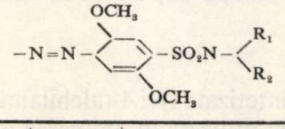
Spectrele RMN

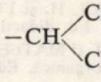
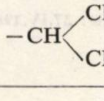
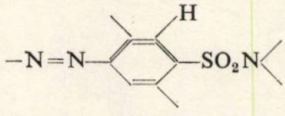
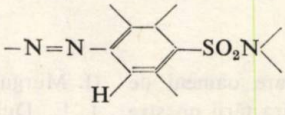
Protonii din substituenții existenți pe nucleul benzenic al restului din molecula colorantului atribuit componentei de diazotare pot fi puși în evidență în spectrele RMN (tabelul 2). Astfel, în toți compușii se evidențiază prezența unui singlet la $\delta = 4$ p.p.m. atribuit grupelor metoxi. Uneori în această zonă

apar două benzi, datorită vecinătății magnetice diferite ale celor două grupe metoxi. În plus, radicalii dimetil, dietil și izopropil din grupa sulfonamidică sînt caracterizați de singletul de la $\delta = 3$ p.p.m., tripletul de la $\delta \approx 1{,}2$ p.p.m. și cuartetul centrat la $\delta \approx 3{,}5$ p.p.m. și respectiv dubletul de la $\delta \approx 1{,}2$ p.p.m. și multipletul de la circa 3,5 p.p.m.

Tabelul 2

DEPLASĂRILE CHIMICE (δ) ALE PROTONILOR DIN COMPONENTA DE DIAZOTARE A COLORANȚILOR I—XXX



Compus	δ, p.p.m.	Multiplicitate	Atribuire
I—XXX	4	s	OCH_3
	3	s	
	1,2	t	$-CH_2-CH_3$
	3,5	q	$-CH_2-CH_3$
	1,2	d	
	3,5	m	
	7,7	s	
	7,8	s	

De asemenea, protonii radicalilor de pe restul atribuit componentei de cuplare sînt caracterizați de semnalele corespunzătoare, după cum se vede din tabelul 3.

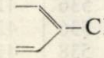
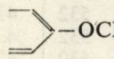
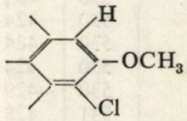
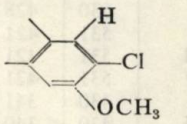
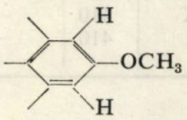
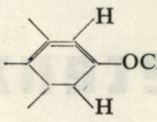
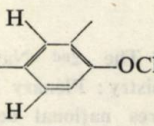
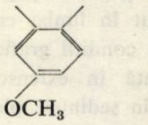
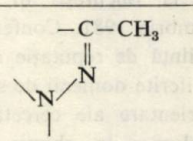
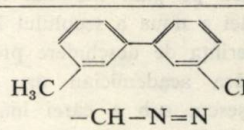
Spectrele electronice (tabelul 4)

La compușii studiați apare în regiunea vizibilă a spectrului una sau două benzi de absorbție sub forma unor maxime bine conturate însoțite de o inflexiune.

Se constată că în general maximul de absorbție în vizibil este influențat de radicalul alchil legat la gruparea sulfonamidă. De asemenea, la introducerea unor substituenți de ordinul II pe restul corespunzător componentei de cuplare, are ca rezultat o deplasare batocromă a maximului de absorbție din vizibil. Prin trecerea de la carboxil la un rest de carboxamidă aromatică (de la seria IV—VI la seria VII—IX) deplasarea devine și mai evidentă.

Tabelul 3

DEPLASĂRILE CHIMICE (δ) ALE DIVERȘILOR PROTONI DIN COMPONENTA DE CUPLARE A COLORANȚILOR I—XXX

Compus Nr.	δ, p.p.m.	Multiplicitate	Atribuire
I—III	7,0—8,5	m	Protoni aromatici
IV—VI	7,7	m	Protoni aromatici
	8,8	s	Protoni aromatici vecini grupei COOH
VII—IX	7,5	m	Protoni aromatici
X—XII	2,4	s	
	7,5	m	Protoni aromatici
XIII—XV	3,5	d	
	6,6	s	
	7,2	s	
	7,5	m	P. naftol.
XVI—XVIII	6,8	s	
	7,6	m	Protoni aromatici
XIX—XXI	7,15	d	
	7,6	d	
	3,5	s	OCH_3
XXII—XXIV	3,6	s	
	7,6	m	Protoni aromatici
XXV—XXVII	2,7	s	
	7,57	s	Protoni aromatici
XXVIII—XXX	2,4	s	
	2,6	s	$-CH-N=N$
	2,8	s	CH_3-CO

Tabelul 4

MAXIMELE DE ABSORBȚIE ÎN UV-VIZ AL COMPUȘILOR I—XXX

Compus	Domeniul					
	UV		VIZ			
	λ_{max}, nm		λ_{max}, nm			
I	516	455 *i*	313	283	250	
II	516	455 *i*	313	280	250	
III	516	455 *i*	313	280	250	
IV	533	458 *i*	329	274		
V	532	460 *i*	329	273		
VI	532	459 *i*	331	273		
VII	536		327 *i*	294	284	267
VIII	536	418 *u*	333 *u*	294	250	
IX	536	420 *u*	318 *u*	293	250	
X	538	418 *u*	314 *i*	292	250	
XI	538	418 *u*	315 *i*	293	250	
XII	538	418 *u*	313 *i*	273	250	
XIII	532	424	325	280		
XIV	532	424	325	279		
XV	530	424	324	280		
XVI	530	424	326	282		
XVII	530	424	326	282		
XVIII	530	424	326	282		
XIX	530	429 *i*	309 *i*	293		
XX	531	428 *i*	310 *i*	295		
XXI	530	428 *i*	308 *i*	292		
XXII	531	421	312	294	284	
XXIII	531	421	312	294	284	
XXIV	531	421	312	294	284	
XXV	430	341	280	246		
XXVI	430	340	283	247		
XXVII	431	340	283	247		
XXVIII	409	—	284			
XXIX	410	—	284			
XXX	410	—	284			

Dacă pe nucleul benzenic al restului de carboxamidă aromatică se află substituenți de ordinul I atunci se produce o deplasare hipsocromă a acestei benzi, deplasarea fiind cu atît mai mare cu cît pe acest rest se află mai multe grupe de ordinul I.

Legarea grupei azo de un ciclu pirazolic are ca rezultat o deplasare hipsocromă accentuată a maximelor de absorbție din vizibil, desigur, datorită unei mai slabe conjugări a cromoforului. Benzile din regiunea UV a spectrului au o origine complexă, în cîteva cazuri apare chiar o structură fină a unor maxime de absorbție după cum se vede din tabelul 4.

Concluzii

1. Au fost sintetizate trei 4-(alchilamino)sulfonil-2,5-dimetoxianilina utilizate în obținerea a 30 de pigmenți azoici.

2. Prin determinări spectrofotometrice în IR, RMN și UV-VIZ s-a stabilit structura compușilor sintetizați.

Bibliografie

1. * * * FIAT 1313, III, 1948, p. 495.
2. * * * Brevet R.F.G. 928242, 1958
3. * * * BIOS 986, 1946, p. 295.
4. GUILLARD, H. și MITARB, J. J. Chem. Soc. II, 1929 p. 2927.
5. * * * Brevet S.U.A 2649482, 1955.
6. HABIG, K. și BAESSTER, K., J. Chem. Soc. 1, 1967, p. 77.
7. SANIELEVICI, H. și FLORU, L. Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților, Ed. didactică și pedagogică, București 1971.
8. AVRAM, M. și MATEESCU, GH. Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică. Ed. tehnică, București, 1966.

Intrat în redacție: 27.IV.1982

recenzii

*** * * The 2nd National Congress of Chemistry: Plenary Lectures. (Al doilea Congres național de chimie: Conferințele plenare)** septembrie, 7—10, 1981 București, 347 pag.

Apărut în limba engleză volumul, editat în condiții grafice demne de relevat, prezintă în extenso conferințele susținute în ședințele plenare ale celui de al doilea Congres Național de Chimie organizat la București în perioada 7—10 septembrie 1981. Conferențiarii, oameni de știință de reputație mondială, expun din diferite domenii de specialitate liniile de orientare ale cercetării și ingineriei tehnologice în chimie și în industria chimică pe plan mondial la începutul decadei a noua a secolului XX.

Conferința de deschidere prezentată de tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu, sub a cărei înalt patronaj s-au desfășurat lucrările congresului, a prezentat unui auditoriu de peste 1000 de participanți, dintre care oameni de știință și specialiști în afara țării noastre din 14 țări, principalele linii de dezvoltare ale industriei chimice române și în special sarcinile multiple și foarte diversificate ce revin cercetării științifice din Institutul Central de Chimie Expunerea tovarășului Gh. Caranfil, ministrul industriei chimice, a prezentat sarcinile ce revin chimiștilor în cincinalul 1981—1985. Un subiect profund analizat și cu competență de înalt nivel a fost problema surselor noi de materii prime și de energie (M. Florescu, K. Winnacker, F. Azpilicueta, N. Bonciocat, M. Matas), au fost prezentate tendințele noi ale tehnologiilor în subramurile chimiei (G. Gandolfi, J. Tintori, R. Giurcă, Gh. Marcu, H. Grunze, F. Tüdos, J. G. Fatou, A. Haas, V. Cocheci, M. Salvador), pe lîngă probleme de structură (Cr. Simionescu, H. J. Cantow, M. Petrovanu) și alte aspecte teoretice (I. Murgulescu, B. Kolts și E. Merdiger, J. E. Dubois).

Volumul își revendică locul în biblioteca fiecărui chimist indiferent de profil și preocupări, punînd la dispoziția cititorului o sumedenie de noi cunoașteri și date, rezultate din cercetarea de înalt nivel, care pot fi utile în foarte multe ocazii în activitatea științifică.

De relevat munca redacțională și prezentarea grafică asigurată de întreprinderea de profil (IPAC) a Ministerului Industriei Chimice, de la care după această reușită premieră vom putea aștepta și alte lucrări de specialitate editate.

Desigur nu putem să nu ridicăm întrebarea de ce această mare întîrziere în apariția unui volum atît de mult dorit și așteptat și de ce această apariție este tratată cu atîta discreție de comerțul de carte, în special în provincie.

D.

IOAN PREJMEREANU
CORNEL-VASILE CULIC
FLORICA IVAN

Influența substituenților aromatici în structura albitorilor optici de tip triazinic

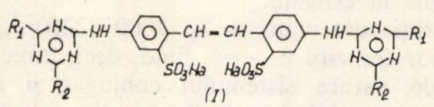
C.Z. 667,826

În cadrul articolului sînt prezentate sintezele a 16 albitori de tip bistriazinilaminostilbenic, cu substituenți aromatici de tip anilină și alifatici, de tip ciclohexilamină. Seriile celor opt perechi, cu substituenți comuni de natură diferită, au fost comparate prin spectroscopie în UV și albire optică. Sînt explicate cauzele deplasărilor maximelor de absorbție în spectrele UV, în zonele $\lambda_1 = 2000—2250$ Å, $\lambda_2 = 2550—2800$ Å și $\lambda_3 = 3400—3470$ Å în funcție de structura albitorilor. În urma testelor comparative de albire rezultă obligativitatea naturii aromatice a cel puțin unuia dintre substituenții ciclului triazinic, în vederea obținerii unui grad de alb superior.

The synthesis of 16 bistriazinylaminostylbenic type bleaching agents with aniline type aromatic substituents and cyclohexylamine type aliphatic substituents are presented. The series of 8 pairs, having common substituents of different nature, were compared by UV spectroscopy and optical bleaching. The causes of absorption maxima variation in UV spectra are explained in the domains $\lambda_1 = 2000—2250$ Å, $\lambda_2 = 2550—2800$ Å and $\lambda_3 = 3400—3470$ Å, function of the bleaching agents structure. The comparative bleaching test lead to the conclusion that at least one of the substituents of the triazinic cycle should be aromatic in oder to obtain a high degree of bleaching.

В статье изложен синтез 16 отбелителей бистриазиниламиностильбенного типа, содержащих ароматические, анилинного типа, и алифатические, циклогексиламинного типа, заместители. Серии 8 пар, содержащих одинаковые заместители отличной природы сравнивались с помощью УФ спектроскопии и оптического отбеливания. Объясняются причины перемещения максимумов абсорбции в УФ спектрах, в областях $\lambda_1 = 2000—2250$Å, $\lambda_2 = 2550—2800$Å и $\lambda_3 = 3400—3470$Å, в зависимости от строения отбелителей. В результате сравнительных испытаний на отбеление установлена необходимость ароматической природы по меньшей мере одного заместителя триазинного цикла для получения высокой степени отбеления.

Albitorii optici cuprind o serie de produse cu structuri chimice diferite, conținînd cicluri aromatice, heteroaromatice și sisteme conjugate de electroni π. Caracteristic acestor produse nu este un element structural anumit, ci proprietatea de a transforma cu randamente bune radiațiile ultraviolete în lumină vizibilă. Dintre produsele folosite în acest scop se detașează ca importanță derivații de tip TAS-DS [1], respectiv derivații acidului 4,4'-bis-triazinilaminostilben-2,2'-disulfonic, cu formula generală I:



(I)

Structura radicalilor R_1 și R_2 poate fi de o mare diversitate, de natură alifatică sau aromatică, legătura cu ciclurile triazinice realizîndu-se prin intermediul atomilor de azot sau de oxigen, fiind vorba, deci, de legături aminice sau eterice.

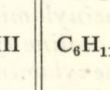
În funcție de structura acestor radicali, se diferențiază diferitele produse sintetizate din cadrul clasei TAS-DS, cu afinitate pe fibre celulozice și poliamidice, cu rezistențe specifice la lumină, agenți chimici, spălare, călcare, transpirație etc. În general, se cunoaște din practica de aplicare că o serie de substituenți conferă rezistențe mai bune la unele determinări, ca, de exemplu, grupele sulfonice grefate pe cicluri aromatice (de tip anilină sau fenol), care duc la rezistență în medii acide, morfolina, care pe lîngă creșterea gradului de alb conferă rezistență în mediu alcalin, dar rezistență slabă la *p*H acid [2—3].

Chim. IOAN PREJMEREANU, chim. CORNEL-VASILE CULIC și subing. FLORICA IVAN, Întreprinderea de medicamente și coloranți „Sintofarm" — București.

Tabelul 1

Nr. crt.	R_1	R_2	Denumire în R.S.R.	Indicații bibliografice
1	C_6H_5NH	$NHC_6H_4SO_3H$ (*m*)	Stralex MEA	[4]
2	C_6H_5NH	$NHC_6H_4SO_3H$ (*p*)	Stralex AS	[5, 9]
	C_6H_5NH		Stralex MD	[6]
3	$NHC_6H_4SO_3H$ (*m*)	$NHCH_2CH_2OH$	Stralex MEM	[4]
4	$NHC_6H_4SO_3H$ (*m*)	$N(CH_2CH_2OH)_2$	Stralex MED	[7]
5				
6	$OC_6H_4SO_3H$ (*p*)	$N(CH_2CH_2OH)_2$	Stralex HF	[8]

Tabelul 2

Nr. crt.	R_1	R_2	Denumire în R.S.R.	Nr. crt.	R_1	R_2
II	C_6H_5NH	$NHC_6H_4SO_3H$ (*p*)	Stralex AS	III	$C_6H_{11}NH$	$NHC_6H_4SO_3H$ (*p*)
IV	C_6H_5NH	$NHC_6H_4SO_3H$ (*m*)	Stralex MEA	V	$C_6H_{11}NH$	$NHC_6H_4SO_3H$ (*m*)
VI	C_6H_5NH	$NHC_6H_4SO_3H$(*o*)	—	VII	$C_6H_{11}NH$	$NHC_6H_4SO_3H$ (*o*)
VIII	C_6H_5NH	$NHC_6H_3(SO_3H)_2$ (2,5)	—	IX	$C_6H_{11}NH$	$NHC_6H_3(SO_3H)_2$ (2,5)
X	C_6H_5NH	$OC_6H_4SO_3H$ (*p*)	—	XI	$C_6H_{11}NH$	$OC_6H_3SO_3H$ (*p*)
XII	C_6H_5NH		Stralex MD	XIII	$C_6H_{11}NH$	
XIV	C_6H_5NH	NH_2	Stralex HAN	XV	$C_6H_{11}NH$	NH_2
XVI	C_6H_5NH	C_6H_5NH	Stralex DPA	XVII	$C_6H_{11}NH$	C_6H_{11} NH

Studiul influenței naturii aromatice a substituenților asupra proprietății albitorilor optici de tip TAS-DS a fost mai puțin abordat, deoarece, aparent, nu există o dependență directă între acești factori. Există astfel produse, (tabelul 1), cu performanțe ridicate în cadrul clasei, în care ambii substituenți sînt de natură aromatică, sau în care doar unul este de natură aromatică.

În vederea stabilirii influenței naturii aromatice a substituenților asupra proprietăților albitorilor optici triazinici s-au sintetizat și comparat 16 albitori optici, cuprinși în tabelul 2, în care 8 au radicali R_1 = anilină, iar 8 dintre ei R_1 = ciclohexilamină, deci același ciclu, cu același număr de atomi de carbon, dar lipsit de caracter aromatic. Dacă structurile cu R_1 = anilină sînt în general cunoscute, existînd metode de sinteză descrise în literatură [4—6, 10], cele cu R_1 = ciclohexilamină nu au găsit întrebuințări practice, neexistînd prea multe indicații de sinteză [11—12].

S-au găsit în acest scop variantele optime de condensare cu ciclohexilamină pentru fiecare structură în parte, doar în 2 cazuri, respectiv la structurile XI și XVII trebuind realizată condensarea a II-a cu cilohexilamină, în rest, datorită reactivității mari a acestei amine, ea a fost grefată la ciclul triazinic în treapta a III-a. Toate produsele au fost sintetizate, purificate și manipulate ulterior în absența luminii, în vederea evitării izomerizării formei *trans* în *cis*. De asemenea, toate structurile au fost obținute în final sub formă de sare de sodiu, condiționate în mediu alcalin, indiferent de *p*H-ul necesitat la precipitarea finală sau la purificări.

Albitorii astfel obținuți au fost analizați comparativ prin spectroscopie în UV și capacitate de albire pe suport celulozic textil.

Analiza spectrală în UV. Spectrul în UV al albitorilor optici de tip TAS-DS se caracterizează, în general, prin existența a trei maxime de absorbție, în regiunile: $\lambda_1 = 2000-2250$ Å, $\lambda_2 = 2550-2800$ Å și $\lambda_3 = 3400-3470$ Å. Valorile λ_1, λ_2 și λ_3 în cazul structurilor investigate (II—XVII) au fost determinate și sînt prezentate în tabelul 3.

În general, s-au realizat puține studii privind interpretarea spectrelor și a deplasărilor în domeniul UV [13—15], majoritatea axîndu-se pe probleme de izomerie *cis-trans*, și mai puțin pe efecte ale substituenților. Există, totuși, studii de bază pentru interpretarea spectrelor în UV la stilbenii disubstituiți [16], cu ajutorul cărora se pot face interpretări pentru structurile investigate.

Absorbția din regiunea λ_1 (2000—2250 Å) se atribuie unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$, fiind, deci, direct dependentă de natura sistemului conjugat și lungimea acestuia. Examinînd valorile λ_1 din tabelul 3, se constată, însă, că aromatizarea provoacă sistematic o deplasare hipsocromă în contradicție cu efectul batocrom care ar fi trebuit să apară prin lungirea

Tabelul 3

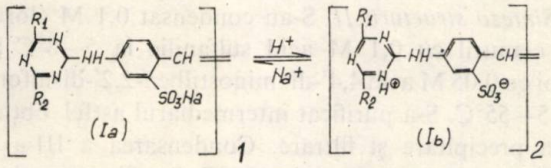
Structura	λ_1 Å	λ_2 Å	λ_3 Å	λ_4^* Å	P_i^{**} Å
II	2093	2797	3448	—	3028
III	2102	2782	3452	—	3031
IV	2097	2724	3435	—	3000
V	2107	2661	3451	—	3000
VI	2100	2710	3451	—	3043
VII	2129	2642	3428	—	3000
VIII	2090	2720	3440	2262 *i*	3065
IX	2122	2670	3464	2244	3064
X	2230	2651	3413	—	2960
XI	2260	2723	3407	—	2980
XII	2077	2643 *i*	3462	2417	2992
XIII	2254	2697 *i*	3458	—	3000
XIV	2066	2587	3465	—	2979
XV	2096	2713	3462	—	2986
XVI	2079	2699	3433	—	2994
XVII	2253 *i*	2763	3427	—	3000

Obs.

* λ_4 reprezintă alte maxime;

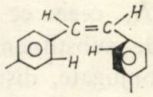
** P_i reprezintă λ în Å a punctului izobestic; litera *i* în dreptul cifrelor reprezintă inflexiune.

sistemului conjugat. De asemenea, cel mai puternic efect batocrom se constată în cazul substituenților alifatici (structurile XIII, XVII), unde sistemele conjugate sînt cele mai reduse. Pentru explicarea acestor anomalii în regiunea λ_1 a spectrului trebuie avută în vedere posibilitatea formării structurilor amfiionice. Se cunoaște că ciclurile triazinice prezintă un caracter bazic puternic, în soluție, putînd exista structuri amfiionice limită de tipul:



Afinitatea protonică a nucleului triazinic este, însă, dependentă de natura substituenților grefați R_1 și R_2, limita critică de formare a amfiionului fiind, deci, o funcție de R_1 și R_2. În cazul în care substituția se realizează cu amine alifatice secundare (structurile XII, XIII și XVII) cu afinitate protonică mai mare decît a grupei NH_2 (structurile XIV și XV), structura amfiionică (I_b) este deranjată în sensul fixării protonului la atomul de azot al substituentului, conjugarea fiind, deci, continuă pe ciclul triazinic, apărînd în acest fel un puternic efect batocrom ($\Delta\lambda$=11 — — 158 Å). Dacă afinitatea protonică a substituentului este mai mică decît a grupei NH_2 (structurile XIV și XV), ca în cazul aminelor aromatice (structurile II—IX, XVI) este favorizată structura amfiionică (I_b) avînd loc, deci, o deplasare hipsocromă în spectru. Această deplasare este, însă, compensată de lungirea sistemului conjugat, datorită caracterului aromatic al substituentului, deci de un efect batocrom, rezultanta fiind un slab efect batocrom ($\Delta\lambda$ = 11— —34 Å). În acest fel se explică de ce, în mod paradoxal, aromatizarea conduce la un efect hipsocrom, în această regiune a spectrului. Înlocuirea legăturii aminice (structurile II—III) cu o legătură eterică (structurile X—XI) conferă, de asemenea, stabilitate structurii (I_a), avînd loc și în acest caz un efect batocrom puternic ($\Delta\lambda$ = 137—158 Å).

Datorită prezenței în molecula acestor albitori optici a grupei stilbenice, există posibilitatea formării celor doi izomeri, *cis* și *trans*, izomerizarea constînd într-o rotație de 180° a unei jumătăți de moleculă. Nivelul energetic al formei *trans* este mai scăzut decît cel al formei *cis*, forma *trans* fiind deci mai stabilă. Datorită împiedicării sterice a atomilor de hidrogen din poziția orto față de dubla legătură stilbenică (fig.1), izomerul *cis* va avea o deviere importantă de la coplanaritate, deci o scădere a conjugării, vizibilă în spectrul UV printr-un efect hipsocrom:

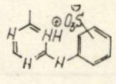


Astfel, absorbția din regiunea λ_2 (2550—2800 Å) se atribuie formei *cis*, iar cea din regiunea λ_3 (3400— 3470 Å), formei *trans* [15]. Analizînd absorbția din domeniul λ_2 caracteristică izomerului *cis*, se constată un efect hipsocrom în seria derivaților anilinsulfonici atît cu R_1 = anilină (structurile II, IV, VI, VIII), cît și cu R_1 = ciclohexilamină (structurile III, V, VII, IX), odată cu apropierea grupei sulfonice de legătura aminică cu ciclul triazinic. Se observă, astfel, deplasări în cadrul structurilor respective (tabelul 4).

Tabelul 4

Nr. crt.	R_1 / R_2	C_6H_5NH λ_2 Å	$C_6H_{11}NH$ λ_2 Å
1	$NHC_6H_4SO_3H$ (*o*)	2 710	2 642
2	$NHC_6H_4SO_3H$ (*m*)	2 720	2 670
3	$NHC_6H_4SO_3H$ (*p*)	2 724	2 661
4	$NHC_6H_3(SO_3H)$ (2,5)	2 797	2 782

Aceste deplasări se pot atribui unei interacțiuni între grupa sulfomică și atomul de azot al ciclului triazinic care prezintă o afinitate protonică, conform figurii 2.



Devierea legăturilor C—N—C între ciclul triazinic și substituentul anilinsulfonic va fi cu atît mai pronunțată cu cît grupa sulfonică va fi mai aproape steric de atomul de azot al ciclului triazinic, determinînd astfel direct proporțional efectul hipsocrom, prin modificarea conjugării. Modificînd substituentul R_1 = anilină cu R_1 = ciclohexilamină, se constată în cadrul aceleiași serii o deplasare hipsocromă foarte puternică în cazul acidului ortanilic (structurile VI—VII), $\Delta\lambda$ = 68 Å și scăderea acestei deplasări pînă la $\Delta\lambda$ = 15 Å în cazul acidului sulfanilic (struc-

turile II—III). Acest fenomen se aplică prin inducerea structurii amfiionice, deci o localizare de sarcină pozitivă pe atomul de azot al ciclului triazinic în cazul R_1 = anilină, afinitatea protonică a atomului de azot fiind astfel mult diminuată față de structura delocalizată (I_a) indusă de R_1 = ciclohexilamină, în care afinitatea protonică a atomului de azot din ciclul triazinic este maximă.

În cadrul absorbției din zona λ_2 a spectrului se constată că, în general, se respectă regula din zona λ_1, de inducere a unui efect hipsocrom prin apariția aromatizării substituenților R_1, mai puțin în cazurile în care efectele substituenților cu grupe sulfonice determină o altă deplasare, explicată anterior.

Zona λ_3, caracteristică izomerului *trans*, stabil energetic, este mult mai îngustă decît zonele λ_1 și λ_2, $\Delta\lambda_3 = 52-55$ Å, ceea ce denotă influențele minime exercitate de substituenți pe lanțul extins de duble legături conjugate, dispuse liniar, în cazul acestui izomer. Cu excepția R_2 = acid ortanilic (structurile VI—VII), unde predomină efectele discutate în cadrul zonei λ_2, se constată și în cadrul acestei zone inducerea efectului hipsocrom prin aromatizare, discutat în cadrul zonei λ_1. Fiind vorba de un sistem extins de duble legături conjugate, dispariția aromatizării în ambii substituenți R_1 și R_2 determină în cadrul acestei zone un efect hipsocrom (structurile XII—XVII).

Analiza capacității de albire. Albitorii optici de tip TAS-DS au o mare afinitate față de fibrele celulozice, din acest motiv albirile au fost realizate pe pînză de bumbac, în condiții identice pentru toate structurile investigate. Aprecierea efectului de albire s-a realizat prin determinarea gradului de alb prin măsurarea remisiei suportului textil celulozic cu ajutorul unui leucometru, pe filtrul albastru [1]. Rezultatele obținute la trei concentrații diferite de aplicare a albitorului optic în baia de vopsire sînt prezentate în tabelul 5.

Analizînd valorile gradului de alb și valorile Δ_T, se observă, în primul rînd, superioritatea structurilor (II) și (XII), prezentate și în tabelul 1, ca structuri cu performanțe ridicate în cadrul clasei albitorilor optici de tip TAS-DS. Se constată ca regulă generală că aromatizarea provoacă o creștere a gradului de alb, în toate perechile anilină: ciclohexilamină, gradul de alb și creșterea Δ_T corelată fiind mai mare pentru R_1 = anilină, cu excepția structurilor (X)—(XI), unde probabil legătura eterică creează alte efecte.

Cu toate acestea, aromatizarea nu constituie cauza unui efect de alb superior, creșterea valorii absolute a gradului de alb fiind determinată de R_2, unde există structurile clasice cunoscute (acid sulfanilic, acid metanilic, morfolină) care provoacă deplasările pe scara de alb, aromatizarea substituentului R_1 ducînd la o creștere suplimentară, mai mică, a gradului de alb conferit de natura lui R_2. Din acest motiv se deduce, ca regulă generală, necesitatea ca cel puțin una dintre perechile de substituenți la ciclul triazinic, R_1 sau R_2, să fie de natură aromatică, pentru a se obține randamente bune la transformarea radiațiilor UV în spectrul vizibil. Regula aceasta, a obligativității unui substituent aromatic la albitorii de tip TAS-DS, este confirmată de practică, dintre sutele de structuri cunoscute pînă în prezent din cadrul clasei, neexistînd nici una afirmată în practica curentă în care ambii substituenți să fie de natură alifatică.

Partea experimentală

Toate sintezele descrise în continuare cît și manipulările soluțiilor de albitori optici au fost realizate în absența luminii.

Sinteza structurii II. S-au condensat 0,1 M clorură de cianuril cu 0,1 M acid sulfanilic la 5—8°C [5], apoi cu 0,05 M acid 4,4′-diaminostilben-2,2′-disulfonic, a 45—55°C. S-a purificat intermediarul astfel obținut prin precipitare și filtrare. Condensarea a III-a s-a realizat cu 9,1 g anilină, la 100°C. S-a filtrat produsul finit în mediu acid și s-a trecut apoi sub formă de sare de sodiu, uscîndu-se sub această formă. Au rezultat 27 g albitor optic cu structura II.

Sinteza structurii III. Produsul bicondensat obținut identic cu cel al structurii II, s-a condensat cu 12 g ciclohexilamină, la 100°C, timp de o oră. S-a acidulat la pH = 2 cu acid clorhidric și s-a filtrat. S-a realizat

Tabelul 5

Structura		II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Grad alb la conc.	0,25	84,2	83,8	82,5	82,7	83,6	83,0	81,4	81,8	82,3	82,0	85,5	82,6	83,5	82,8
	0,50	84,9	83,8	83,5	83,3	83,8	82,9	81,8	81,6	82,3	82,6	82,6	83,8	84,0	82,5
	0,75	85,3	84,0	83,6	83,5	83,8	83,0	82,7	82,2	83,3	83,0	86,3	83,9	84,1	82,8
Δ_1		+0,7	0	+1,0	+0,6	+0,2	−0,1	+0,4	−0,2	0	+0,6	+1,1	+1,2	+0,5	−0,3
Δ_2		+0,4	+0,2	+0,1	+0,2	0	+0,1	+0,9	+0,6	+0,1	+0,4	−0,3	+0,1	+0,1	+0,3
Δ_T		+1,1	+0,2	+1,1	+0,8	+0,2	0	+1,3	+0,4	+0,1	+1,0	+0,8	+1,3	+0,6	0

Obs.
Δ_1 reprezintă diferența de grad de alb la 0,50, față de 0,25;
Δ_2 reprezintă diferența de grad de alb la 0,75, față de 0,50
$\Delta_T = \Delta_1 + \Delta_2$.

sarea de sodiu prin tratare cu hidroxid de sodiu şi s-a uscat sub această formă, rezultînd 26 g albitor cu structura III.

Sinteza structurii IV. S-a realizat sinteza produsului bicondensat conform [4], plecînd de la 0,1 M clorură de cianuril, apoi condensarea a III-a cu 13 g anilină, în 600 ml apă, la 80°C, timp de o oră. S-a acidulat cu acid clorhidric la pH = 1—2, s-a filtrat, s-a trecut în sare de sodiu şi s-a uscat, rezultînd 16 g albitor cu structura IV.

Sinteza structurii V. S-au sintetizat 0,05 M produs bicondensat conform [4], apoi s-a realizat condensarea a III-a cu 14 g ciclohexilamină, în 600 ml apă, la 100°C, timp de o oră. În final, au rezultat 25 g albitor optic cu structura V.

Sinteza structurii VI. S-au condensat 0,1 M acid ortanilic în condiţiile sintezei structurii II, rezultînd 21 g produs finit.

Sinteza structurii VII. S-a lucrat în condiţiile structurii III, pornind de la 0,1 M acid ortanilic, rezultînd în final 22 g albitor cu structura VII.

Sinteza structurilor VIII—IX. Condensarea I şi a II-a s-au realizat în condiţiile structurii III. Pasta de bicondensat s-a împărţit în două, realizîndu-se condensarea cu anilină (rezultînd 27 g albitor VIII) şi cu ciclohexilamină (rezultînd 25 g albitor IX).

Sinteza structurilor X—XI. Condensarea I s-a realizat conform [6], iar condensarea a II-a cu acid *p*-fenolsulfonic, conform [10]. Pasta de bicondensat împărţită în două s-a condensat în continuare cu anilină, rezultînd 28,5 g albitor X şi cu ciclohexilamină, rezultînd 17 g albitor XI.

Sinteza structurilor XII—XIII. Sinteza albitorului XII s-a realizat conform [6], rezultînd din 0,1 M clorură de cianuril, 24 g albitor XII. Prin înlocuirea anilinei la condensarea a III-a cu ciclohexilamină au rezultat 17 g albitor XIII.

Sinteza structurilor XIV—XV. S-a lucrat conform [6], rezultînd din 0,1 M clorură de cianuril 17 g albitor XIV, iar prin înlocuirea anilinei cu ciclohexilamina la condensarea a III-a, au rezultat 16 g albitor XV.

Sinteza structurii XVI. S-a lucrat conform [6] rezultînd din 0,1 M clorură de cianuril 21 g produs uscat, sare de sodiu a albitorului XVI.

Sinteza structurii XVII. Produsul monocondensat obţinut în condiţiile structurilor X—XI, s-a condensat cu 0,1 M ciclohexilamină, la 45°C, în mediu-tampon de acetat de sodiu, timp de 5 ore. Pasta de bicondensat obţinută după precipitare şi filtrare s-a condensat cu 14 g ciclohexilamină, la 100°C, timp de o oră. S-a filtrat în mediu acid, s-a trecut în sare de sodiu şi au rezultat după uscare 18 g albitor cu structura XVII.

Bibliografie

1. CĂLIN, C., SAIDAC, Ş., STOENESCU, C., Rev. Chim. **27**, nr. 10, 1976, p. 836
2. HUGHES, R., J.S.D.C. **8**, 1953, p. 307
3. DORSET, B., Text. Manuf. **953**, 1954, p. 254
4. DOMIDE, A., SAIDAC, S., GROSZ, P., DOBRIN, A., BONDRIC, C., Brevet R.S.R., 62947, 1974.
5. PREJMEREANU, I., CULIC, C. V., BONDRIC, C., IVAN, F., BALAUR, C., SOVAR, A.; Brevet R.S.R. 75467, 1979.
6. SAIDAC, S., GROSZ, P., DOMIDE, A., DINCĂ, V., BĂDOI, L., Brevet R.S.R. 55730, 1970..
7. DOMIDE, A., SAIDAC, S., MIHIŞ, B., PREJMEREANU, I., BONDRIC, C., Brevet R.S.R. 77400, 1979.
8. PREJMEREANU, I., STOENESCU, C., BARBU, M., BALAUR, C., Brevet R.S.R. 79484, 1980.
9. PREJMEREANU, I., CULIC, C. V., STOENESCU, C., Sesiunea de comunicări a MICh., 13—14.03.1981, Bucureşti.
10. STROBEL, A. F., CATINO, S. CH., Brevet Franţa, 1388476, 1964.
11. * * * Neth Appl. 6.608672. 27.12.1966. Chem. Abstr. **67**, 22901 e.
12. THURSTON, I. T., DUDLEY, J. R., KAISER, D. W., HECHENBLEIKNER, I., SCHAEFER, F. C., HOLUR-HANSEN, D., J. Am. Chem. Soc. **73**, nr. 7, 1951, p. 2981.
13. THEIDEL, H., Melliand Textilbert. **45**, nr. 5, 1964, p. 514.
14. LAUTER, J., J.S.D.C. **82**, nr. 4, 1966, p. 125.
15. BOCHAROV, V. G., Zavodskaya Lab., **28**, 1962, p. 1454 Chem. Abstr. **59**, 9470 g.
16. GEGIOV, D, MUSZKAT, K. A., FISCHER, E., J. Am. Chem. Soc. **90**, nr 15, 1968. p. 3907

Intrat în redacţie: 22.V.1982

Sesiune de comunicări ştiinţifice

Ploieşti, 14 oct. 1983

Consiliul judeţean al sindicatelor Prahova, împreună cu Institutul de cercetări inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării, Ploieşti, organizează la Ploieşti, în ziua de 14 oct. 1983, cea de-a X-a sesiune de comunicări ştiinţifice „Metode moderne de analiză folosite în prelucrarea ţiţeiului, petrochimie şi domenii înrudite". Specialiştii care doresc să susţină comunicări sînt rugaţi ca pînă la 1 aug. 1983 să trimită titlul lucrării şi un scurt rezumat, pe adresa:

Comitetul de organizare, Ploieşti 2000, I.C.I.T.P.R., Bd. Republicii 291 A.

MARIANA CIUREANU

Studiu comparativ al structurii electronice a stării fundamentale în complecși moleculari cu acceptori σ

C.Z. 541.6:546.15/386

Se studiază comparativ structura electronică a cîtorva clase de complecși moleculari formați de iod (acceptor σ tipic) cu donori de diferite tipuri. Sînt prezentate date teoretice privind unele caracteristici ale stării fundamentale (funcții de undă, densitate de sarcină, momente de dipol, energii de stabilizare, spectre în IR și RMN). Rezultatele sînt analizate prin prisma rezultatelor experimentale proprii sau a datelor din literatură.

This work presents the results of a comparative study of the electronic structure of several classes of molecular complexes formed by iodine (as a typical σ acceptor) with different types of donors. Theoretical data are presented for the ground state properties (wave functions, charge densities, dipole moments, stabilization energies, IR and NMR spectra). The results are compared with the experimental data.

В работе излагается сравнительное изучение электронной структуры нескольких классов молекулярных комплексов, образуемых иодом /в качестве типичного δ акцептора/ с различного типа донорами. Представлены теоретические данные основного состояния: волновые функции, плотность заряда, диполь моменты, энергии стабилизации, ИК и ЯМР спектры. Результаты сопоставляются с экспериментальными и литературными данными.

În literatura de specialitate asupra complecșilor moleculari apar în prezent cîteva probleme viu controversate [1—4], și anume: 1) contribuția relativă a forțelor electrostatice și de transfer de sarcină (CT) în determinarea proprietăților stării fundamentale; 2) participarea stărilor CT superioare la stabilizarea complexului; 3) dependența proprietăților complexului de structura celor doi parteneri. În dorința de a contribui la soluționarea acestor probleme, în lucrare se face un studiu comparativ al structurii electronice a complecșilor formați de iod (acceptor σ tipic) cu donori aparținînd la diverse clase:

a) donori π tipici — hidrocarburi aromatice (benzen, naftalină, antracen, fenantren) sau heterocicli aromatici cu inel de 5 atomi (pirol, tiofen, furan);

b) donori *n* tipici — heterocicli azaromatici (piridina, chinolina, acridina, fenazina, pirimidina, pirazina, imidazolul, benzimidazolul, benzotriazolul, benzoxazolul);

c) donori π cu „caracter local" — aminele aromatice (anilina și derivații săi).

În cele ce urmează vor fi prezentate rezultatele teoretice obținute pentru cele trei clase în studiul unor proprietăți ale stării fundamentale: distribuții de sarcină, momente de dipol, energii de stabilizare, spectre în IR și RMN. Metoda de calcul folosită a fost prezentată pe larg în lucrările anterioare [5—8], astfel că vor fi indicate doar premisele sale. Metoda pornește de la o funcție de undă a complexului de forma:

$$\Phi = \sum_{p=0}^{n} a_p \Psi_{N_p} + \sum_{r=1}^{m} b_r \Psi_{E_r} \qquad (1)$$

unde Ψ_{N_0} și $\Psi_{N_1} \cdots \Psi_{Nn}$ sînt funcțiile de undă ale agregatului neîncărcat în starea fundamentală și în stările local excitate (D^*A) și (DA^*); $\Psi_{E_1} \cdots \Psi_{Em}$ sînt funcțiile stărilor de transfer de sarcină (D^+A^-), provenite prin promovarea unui electron de pe orbitalele ocupate ale donorului (φ_{i_d}) pe cele vacante ale acceptorului ($\varphi_{j'}$). Funcțiile Ψ se obțin ca produse antisimetrizate de determinanți Slater construiți din spinorbitalii monoelectronici ai moleculelor izolate.

Problema de valori proprii ale sistemului descris de (1) se reduce la o problemă de interacțiune configurațională. Rezolvarea ei se poate face perturbațional, dacă interacțiunea de rezonanță donor—acceptor este mică, ca în complecșii π—σ; metoda propusă [5, 6, 8] constă în aplicarea unui procedeu de dublă perturbație, care ia în considerare concomitent interacțiunile de tip electrostatic (coulombiene și de

Dr. chim. MARIANA CIUREANU, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Tabelul 1

EXEMPLE TIPICE DE FUNCȚII DE UNDĂ ALE STĂRII FUNDAMENTALE

Nr. crt.	Complex	Funcții de undă
1	Benzen-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}9856\ \Psi_{N_0} - 0{,}0094\ \Psi_{N_1} + 0{,}1681\ \Psi_{E_3} + 0{,}0159\ \Psi_{E_3'}$
2	Naftalină-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}9844\ \Psi_{N_0} - 0{,}0102\ \Psi_{N_1} + 0{,}0744\ \Psi_{E_2} + 0{,}1586\ \Psi_{E_5} + 0{,}0066\ \Psi_{E_2'} + 0{,}0139\ \Psi_{E_5}$
3	Antracen-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}9874\ \Psi_{N_0} - 0{,}0119\ \Psi_{N_1} + 0{,}0786\ \Psi_{E_4} + 0{,}0006\ \Psi_{E_5} + 0{,}1366\ \Psi_{E_7} - 0{,}0054\ \Psi_{E_4'} + 0{,}0108\ \Psi_{E_5'}$
4	Pirol-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}9810\ \Psi_{N_0} - 0{,}0195\ \Psi_{N_1} + 0{,}0976\ \Psi_{E_2} + 0{,}1673\ \Psi_{E_3} + 0{,}0086\ \Psi_{E_3'} + 0{,}0152\ \Psi_{E_3'}$
5	Tiofen-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}9848\ \Psi_{N_0} - 0{,}0060\ \Psi_{N_1} + 0{,}0535\ \Psi_{E_1} + 0{,}1642\ \Psi_{E_3} - 0{,}0052\ \Psi_{E_1'} - 0{,}0166\ \Psi_{E_3'}$
6	Furan-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}9850\ \Psi_{N_0} - 0{,}0054\ \Psi_{N_1} + 0{,}0539\ \Psi_{E_2} + 0{,}1609\ \Psi_{E_3} - 0{,}0044\ \Psi_{E_3'} + 0{,}0132\ \Psi_{E_3'}$
7	Piridină-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}9274\ \Psi_{N_0} - 0{,}1182\ \Psi_{N_1} + 0{,}3545\ \Psi_{E_1} + 0{,}0148\ \Psi_{E'1}$
8	Chinolină-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}9260\ \Psi_{N_0} - 0{,}1208\ \Psi_{N_1} + 0{,}3575\ \Psi_{E_1} + 0{,}0145\ \Psi_{E_1'}$
9	Anilină-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}8478\ \Psi_{N_0} - 0{,}0235\ \Psi_{N_1} - 0{,}4347\ \Psi_{E_1} - 0{,}2424\ \Psi_{E_3} + 0{,}1779\ \Psi_{E_4} - 0{,}0464\ \Psi_{E_1'} - 0{,}0179\ \Psi_{E_3} + 0{,}0120\ \Psi_{E_4'}$
10	*p*-Anisidină-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}7876\ \Psi_{N_0} + 0{,}0256\ \Psi_{N_1} - 0{,}4976\ \Psi_{E_1} - 0{,}3011\ \Psi_{E_3} + 0{,}1841\ \Psi_{E_4} + 0{,}0724\ \Psi_{E_5} + 0{,}0425\ \Psi_{E_1} - 0{,}0185\ \Psi_{E_3'} + 0{,}0126\ \Psi_{E_4'} - 0{,}0262\ \Psi_{E_5'}$
11	*p*-Toluidină-I_2	$\Phi_{N_0} = 0{,}8330\ \Psi_{N_0} + 0{,}0270\ \Psi_{N_1} - 0{,}4448\ \Psi_{E_1} + 0{,}2633\ \Psi_{E_3} + 0{,}1900\ \Psi_{E_4} + 0{,}0228\ \Psi_{E_5} - 0{,}0424\ \Psi_{E_1'} + 0{,}0174\ \Psi_{E'3} + 0{,}0135\ \Psi_{E_4'} + 0{,}0002\ \Psi_{E_5'}$

Funcțiile stărilor CT(Ψ_{Ei}) au fost numerotate în ordinea creșcătoare a energiilor, precizîndu-se orbitala moleculară de pe care are loc transferul (*i*). Stările CT excitate $\Psi_{E_i'}$ au provenit din stările Ψ_{Ei} în urma excitării $\sigma_g^2 \sigma_u \rightarrow \sigma_g \sigma_u^2$. Prin Ψ_{N_1} s-a notat starea monoexcitată a agregatului neîncărcat, provenită prin excitarea locală a moleculei de iod.

polarizare) și de transfer de sarcină, înlăturînd astfel principala lipsă a tratărilor anterioare [9, 10], care neglijau una sau alta din contribuții. Ca punct de plecare s-au folosit date obținute asupra donorilor izolați folosind metoda SCFMO (pentru electronii π) și Del Re (pentru electronii σ).

În cazul complecșilor n—σ, la care integrala de rezonanță intermoleculară este ridicată, pentru rezolvarea problemei s-a folosit o metodă variațională.

Complecșii iodului cu aminele aromatice reprezintă un caz-limită al complecșilor $\pi\sigma$ (motiv pentru care au fost încadrați aici în categoria complecșilor π cu „caracter local"). În consecință, ei au fost tratați prin metoda de dublă perturbație, utilizată în cazul primei clase.

1. Funcții de undă ale stării fundamentale

Tabelul 1 prezintă funcțiile de undă ale stării fundamentale Φ_{N_0} pentru complecși ai iodului cu donori din cele trei clase (tabelul 1).

Se poate constata că în cazul complecșilor $\pi\sigma$ participarea stărilor de transfer de sarcină (Ψ_{E_1}, Ψ_{E_2} ... Ψ_{E_m}) în starea fundamentală este redusă, fapt care se traduce prin valorile mici ale coeficienților de amestecare b_r; deși mici, aceștia au valori mai ridicate decît coeficientul de amestecare al stării local excitate Ψ_{N_1}. Acest fapt va condiționa rolul determinant al interacțiunilor de transfer de sarcină comparativ cu cele electrostatice, în determinarea proprietăților stării fundamentale.

Din tabelul 1 se observă, de asemenea, o participare din partea mai multor stări de transfer de sarcină (CT), contrazicîndu-se ideile teoriei clasice a lui M u l l i k e n [1, 9], care lua în considerare doar participarea stării CT celei mai joase (Ψ_{E_1}); pentru majoritatea complecșilor analizați aici, Ψ_{E_1} nu se amestecă deloc (din motive de simetrie) cu Ψ_{N_0}, rolul hotărîtor în determinarea proprietăților stării fundamentale revenind participării stărilor CT superioare. Aceasta explică un fapt mult comentat în literatură [1—4], și anume, lipsa unor corelații între proprietățile stării fundamentale ale complecșilor $\pi\sigma$ și potențialul de ionizare al donorului (I_p).

În cazul complecșilor n—σ, ponderea determinantă revine stării Ψ_{E_1}, provenită prin transferul unuia dintre electronii neparticipanți ai heteroatomului pe orbitala vacantă $5p\sigma_u$ a acceptorului. Valoarea mare a coeficientului de amestecare (b_1) reprezintă un indiciu al ponderii ridicate pe care o are transferul de sarcină în determinarea proprietăților stării fundamentale la complecșii n—σ. În plus, cum, în acest caz, b_1 scade în seria de complecși odată cu creșterea potențialului de ionizare al donorului (I_p), devine explicabilă existența unor corelații între proprietăți ale stării fundamentale și mărimea lui I_p (așa cum prevedea teoria clasică a lui Mulliken).

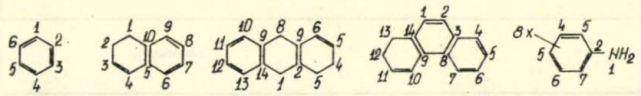
În cazul complecșilor iodului cu aminele aromatice, situația este intermediară între cele două cazuri descrise. Φ_{N_0} conține contribuții din partea tuturor stărilor CT, a căror simetrie permite amestecarea cu Ψ_{N_0}, asemănător cu complecșii $\pi\sigma$; spre deosebire de aceștia, ponderea stărilor CT în starea fundamentală este apreciabilă, ceea ce apropie această clasă

Tabelul 2

DEPLASĂRI DE SARCINĂ. MOMENTE DE DIPOL CALCULATE ŞI EXPERIMENTALE (ÎN DEBYE)

Donor \ δ	$-\Delta q\delta$								$-\Delta Q$	Δq_ρ		I_d	$\mu^{teor.}$	$\mu^{exp.}$
	1	2	3	4	5	6	7	8		$\Delta q_{I(1)}$	$\Delta q_{I(2)}$			
Benzen	0,0047	0,0047	0,0047	0,0047	0,0047	0,0047	0,0047					9,25	0,79	0,73
Naftalină	0,0023	0,0001	0,0001	0,0023	0,0107	0,0023	0,0001	0,0001	0,0310	0,0040	0,0270	8,12	0,87	
Antracen	0,0037	0,0040	0,0003	0,0001	0,0001	0,0003	0,0040	0,0037	0,0250	−0,0022	0,0272	7,80		
Fenantren	0,0066	0,0066	0,0052	0,0001	0,0003	0,0001	0,0001	0,0047	0,0344	0,0172	0,0172	7,40		
Pirol	0,0017	0,0042	0,0132	0,0132	0,0042				0,0376	−0,0055	0,0431	8,20	2,15	—
Tiofen	0,0113	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046				0,0300	0,0095	0,0205	8,99	0,90	1,1
Furan	0,0009	0,0038	0,0102	0,0102	0,0038				0,0288	0,0091	0,0197	8,89	0,82	—
Imidazol	0,1430								0,1430	−0,0941	0,2371	9,33		
Acridină	0,1359								0,1359	−0,0926	0,2285	9,54		
Benzimidazol	0,1363								0,1363	−0,0680	0,2043	9,67		
Chinolină	0,1280								0,1280	−0,0890	0,2170	9,80	5,70	6,10
Piridină	0,1257								0,1257	−0,0868	0,2126	9,89	6,60	6,24
Benzotriazol	0,1158								0,1158	−0,0628	0,1786	9,96		
Pirimidină	0,1139								0,1139	−0,0733	0,1872	10,37		
Benzoxazol	0,1077								0,1077	−0,0535	0,1612	10,41		
Fenazină	0,1071								0,1071	−0,0994	0,2065	10,64		
Pirazină	0,1031								0,1031	−0,0854	0,1885	10,69		
p-Anisidină	0,2798	0,0088	0,0261	0,0042	0,0229	0,0042	0,0262	0,0074	0,3797	0,1892	0,1904	6,94		
p-Toluidină	0,2418	0,0024	0,0191	0,0013	0,0185	0,0013	0,0191	0,0004	0,3060	0,1473	0,1587	7,28	6,88	6,90*
n-Toluidină	0,2356	0,0018	0,0220	0,0003	0,0200	0,0015	0,0167	0,0000	0,2981	0,1431	0,1550	7,48	6,58	6,70*
Anilină	0,2274	0,0013	0,0171	0,0007	0,0176	0,0007	0,0171		0,2820	0,1395	0,1425	7,70	6,31	6,46*
m-Anisidină	0,2062	0,0001	0,0302	0,0008	0,0084	0,0029	0,0034	0,0023	0,2544	0,1125	0,1419	7,74	6,68	6,59*
p-Br-anilina	0,1239	0,0003	0,0044	0,0001	0,0047	0,0001	0,0044	0,0006	0,1385	0,0455	0,0930	7,55	3,82	3,80*
m-Cl-anilina	0,1177	0,0004	0,0107	0,0000	0,0022	0,0007	0,0009	0,0076	0,1403	0,0451	0,0952	7,80	3,77	4,09*
m-Br-anilina	0,1117	0,0002	0,0003	0,0079	0,0245	0,0001	0,0245	0,0335	0,2025	0,0799	0,1226	7,80	4,58	3,83*

Numerotarea atomilor donorilor s-a făcut astfel:



În cazul donorilor *n*, numerotarea s-a început cu heteroatomul la care are loc complexarea. Pentru molecula de iod s-a notat cu 1 atomul vecin cu donorul.

Valorile experimentale ale momentelor de dipol (μ^{exp}) au fost selecționate din literatură [11, 12], sau au fost determinate de autoare [13] (cele cu asterix).

de complecşii n—σ. În plus, se constată că dintre stările CT, starea Ψ_{E_1} participă de regulă cu ponderea cea mai mare; acest fapt se datoreşte localizării ultimei orbitale ocupate a donorilor (orbitala de frontieră) pe azotul aminic*.

2. Deplasări de sarcină. Momente de dipol

Deplasările de sarcină survenite prin complexare la atomii donorului (Δq_δ) şi acceptorului (Δq_ρ), calculate pe baza funcţiilor de undă prezentate, sînt cuprinse în tabelul 2. Se observă că transferul de sarcină total de la donor la acceptor ($-\Delta Q = -=\Sigma_\delta \Delta q_\delta = \Sigma_\rho \Delta q_\rho$) este mic pentru complecşii $\pi\sigma$ şi ridicat pentru celelalte două clase. Pentru complecşii $\pi\sigma$, nu se constată o corelaţie între variaţia în seria de complecşi a lui ΔQ şi potenţialul de ionizare I_p al donorului; pentru celelalte două clase, are loc o scădere a transferului de sarcină total odată cu creşterea lui I_p.

Din tabelul 2 se observă, de asemenea, că, în cazul complecşilor $\pi\ \sigma$, sarcina pozitivă apărută prin complexare în donor este delocalizată pe întreaga moleculă. Dimpotrivă, în cazul complecşilor n—δ, deplasarea de sarcină are loc exclusiv de la orbitala neparticipantă a heteroatomului, astfel că avem o localizare totală. În cazul complecşilor aminelor aromatice există o delocalizare a sarcinii transferate între toţi atomii donorului, dar rolul preponderent în transferul intermolecular de sarcină revine atomului de azot aminic; această constatare justifică încadrarea acestei clase în categoria complecşilor π cu „caracter local". Datele de spectroscopie în IR şi RMN confirmă ideea parţialei localizări a transferului de sarcină la gruparea NH_2.

Utilizarea procedeului de dublă perturbaţie a permis exprimarea deplasărilor de sarcină survenite prin complexare ca o sumă de contribuţii datorate transferului de sarcină (Δq^{CT}), polarizării (Δq^{pol}) cărora li se adaugă un termen mixt ($\Delta q^{CT\,\text{pol}}$):

$$\Delta q = \Delta q^{CT} + \Delta q^{\text{pol}} + \Delta q^{CT\,\text{pol}} \qquad (2)$$

În cazul atomilor donorului, ultimii doi termeni, sînt nuli sau neglijabili, scăderea densităţii de sarcină apărînd exclusiv pe seama primului termen; în cazul acceptorului apar contribuţii nenule, adeseori semnificative, ale ultimilor doi termeni. Aceştia determină o distribuţie inegală a sarcinilor negative între atomii acceptorului, astfel că molecula de halogen apare polarizată în complex. De regulă, atomul de halogen vecin cu donorul apare cu o sarcină negativă mai mică decît cel periferic.

Polarizarea moleculei acceptoare a fost observată şi în cazul complecşilor n—σ; în acest caz, ea este atît de puternică, încît atomul de halogen vecin cu donorul apare cu o sarcină pozitivă, sarcina negativă aflîndu-se pe atomul periferic. Acest fapt explică de ce în numeroase cazuri de complecşi n—σ s-a observat ruperea heterolitică a legăturii halogen—halogen, cu formarea de ioni I^-.

* Singurele excepţii le constituie derivaţii halogenaţi ai anilinei.

Un criteriu al corectitudinii evaluărilor făcute pentru deplasările de sarcină îl constituie compararea valorilor momentelor de dipol calculate pe baza lor (μ^{teor}) cu rezultatele experimentale (μ^{exp}) (tabelul 2).

În general, concordanţa datelor teoretice şi experimentale este satisfăcătoare. În cazul complecşilor $\pi\sigma$ se regăsesc prin calcul valorile scăzute ale momentelor de dipol obţinute experimental (ca.1D), valori care reprezintă un indiciu al transferului de sarcină limitat, care există în acest caz între parteneri [11]. În cazul complecşilor iodului cu donorii n sau aminele aromatice s-au obţinut, în acord cu datele experimentale [12, 13], valori mai ridicate (3—8D), care indică un transfer intermolecular de sarcină considerabil.

O comparare a rolului transferului de sarcină şi al polarizării, în determinarea valorilor momentului de dipol, indică rolul preponderent al primului. Astfel, în cazul complexului benzen—I_2, numai 22% din momentul total al complexului se datoresc polarizării moleculei de iod, restul fiind datorat transferului de sarcină de la donor la acceptor.

3. Energia de stabilizare

Utilizarea procedeului de dublă perturbaţie (în cazul complecşilor iodului cu donori din clasele *a* şi *c*) a permis partiţionarea contribuţiilor la energia de stabilizare a complexului:

$$\Delta W = \Delta W_{\text{coul}} + \Delta W_{\text{pol}} + \Delta W_{CT} + \Delta W_{CT\,\text{pol}} \qquad (3)$$

în care ΔW_{coul} şi ΔW_{pol} apar datorită interacţiunilor electrostatice clasice între parteneri (coulombiene şi de polarizare); ΔW_{CT} reprezintă un termen de transfer de sarcină, iar $\Delta W_{CT\,\text{pol}}$ este un termen mixt, de polarizare *CT* [5, 6]. Expresiile analitice ale acestor termeni sînt prezentate în lucrări anterioare [5, 6]. O comparare a contribuţiilor relative ale acestor termeni este prezentată în tabelul 3 pentru complecşii clasei $\pi\sigma$. Se poate observa că, în limitele aproximaţiei de calcul folosite, energia de stabilizare este determinată de termenul de transfer de sarcină, ceilalţi termeni avînd o contribuţie care nu depăşeşte 3—4% din valoarea totală.

O altă concluzie se impune din studiul termenului ΔW_{CT}:

$$\Delta W_{CT} = \sum_i \left[H^2_{N_0 E_i}/(W_{N_0} - W_{E_i})\right] \qquad (4)$$

În lucrările clasice ale lui Mulliken, ca şi în majoritatea lucrărilor ulterioare, se consideră că, dintre termenii din (4), cel datorat stării E_1 este determinant pentru energia de stabilizare, deoarece are numitorul cel mai mic. Rezultatele obţinute în urma studiului efectuat pentru complecşii $\pi\sigma$ arată că, întrucît elementul de matrice $H_{N_0 E_1}$ este nul sau foarte mic, primul termen în (4) este departe de a juca un rol hotărîtor în determinarea energiei de stabilizare. Rezultă, deci, necesitatea luării în calculul energiei de stabilizare a contribuţiei tuturor stărilor CT, inclusiv a celor superioare. Un exemplu ilustrativ este prezentat în tabelul 3 pentru complecşii iodului cu furanul, tiofenul şi pirolul. Cele arătate explică absenţa, în cazul complecşilor $\pi\sigma$, a unei corelaţii între variaţia energiei de stabilizare şi potenţialul

Tabelul 3

PARTIȚIONAREA ENERGIEI DE STABILIZARE ÎN COMPLECȘI $\pi - \sigma$ (kcal/mol)

Nr. crt.	Complex	ΔW_{coul}	$-\Delta W_{pol}$	$-\Delta W_{CTpol}$	$-\Delta W_{CT}$	$-\Delta W_1^*$	$-\Delta W_2^*$	$-\Delta W_3^*$	$-\Delta W$
1	Pirol-I_2	0,0	0,060	0,140	4,202	0,0	1,670	2,532	4,402
2	Tiofen-I_2	0,0	0,005	0,038	4,591	0,276	0,0	4,315	4,634
3	Furan-I_2	0,0	0,004	0,035	3,771	0,0	3,123	0,648	3,810

*ΔW_1, ΔW_2, ΔW_3 sînt contribuțiile stărilor Ψ_{E_1}, Ψ_{E_2}, Ψ_{E_3} la determinarea lui ΔW_{CT}

Tabelul 4

ENERGII DE STABILIZARE ÎN COMPLECȘII $n-\sigma$

Nr. crt.	Complex	I_p, eV	$-\Delta W$, eV	$-\Delta W_{cor}$, eV	$-\Delta H_{exp}$, eV
1	Imidazol	9,33	0,827	0,427	0,422 (cl*)
2	Acridina-I_2	9,54	0,797	0,397	0,400 (cl*)
3	Benzimidazol-I_2	9,67	0,770	0,370	0,316 (cl*)
4	Chinolină-I_2	9,80	0,762	0,362	0,366 (cl*)
5	Piridină-I_2	9,89	0,751	0,351	0,365 (cl)
6	2-Cl-piridină-I_2	10,24	0,706	0,306	0,261 (b)
7	3-Cl-piridină-I_2	10,37	0,693	0,293	0,226 (h)
8	Pirimidină-I_2	10,37	0,692	0,292	—
9	Benzoxazol-I_2	10,41	0,651	0,251	0,114 (cl*)
10	Fenazina-I_2	10,64	0,640	0,240	—
11	Pirazină-I_2	10,69	0,662	0,242	—

Valorile experimentale ΔH_{exp} sînt date de literatură [1, 4], sau au fost obținute printr-o metodă spectrofotometrică [14] (cele cu asterix). În paranteză se specifică solventul folosit (cl = cloroform, h = heptan, b = benzen).

de ionizare al donorilor (a cărui mărime este determinantă pentru energia stării E_1) [1]; această absență a fost uneori considerată în mod eronat o dovadă a lipsei unei contribuții apreciabile a transferului de sarcină în sarea fundamentală.

În cazul complecșilor n—σ, rolul fundamental în stabilizarea complexului îl joacă amestecarea stării N_0 cu E_1, conform teoriei clasice a lui Mulliken. Acest fapt explică de ce, la acești complecși, spre deosebire de cei $\pi\sigma$, ΔW scade în serie, odată cu creșterea lui I_p (tabelul 4).

În cazul complecșilor aminelor aromatice, se constată o participare a tuturor stărilor CT în determinarea energiei de stabilizare (analog cu complecșii $\pi\sigma$), dar rolul hotărîtor revine stării E_1 (analog cu complecșii n—σ).

Analog cu toți autorii care au abordat problema calculării energiei de stabilizare la complecșii moleculari, se consideră că rezultatele obținute au doar o valoare relativă și nu una absolută; aceeasta se datorește faptului că nu s-au luat în considerare și forțele de repulsie între nivelurile electronice complet ocupate ale partenerilor, care sînt responsabile de apariția unui termen ΔW_0 în expresia energiei de stabilizare. Cum acest termen este dificil de evaluat, li s-a atribuit mărimilor ΔW calculate doar o valoare relativă; ele reproduc ordinea de variație a stabilității (așa cum este indicată de valorile experimentale ale căldurilor de formare) în seria:

$$\text{benzen-}I_2 < \text{fenantren-}I_2 < \text{naftalină-}I_2$$

O bună concordanță s-a obținut și pentru variația stabilității în seria complecșilor aminelor aromatice, în funcție de natura substituenților în ciclu [15]:

$$4CH_3O > 2{,}6di CH_3 > 2{,}5di CH_3 > 2CH_3 > 4CH_3 > \\ > 3CH_3 < H < 3CH_3O > 4\ Br > 3Br > 3Cl \qquad (5)$$

În cazul complecșilor n—σ, s-a făcut o evaluare orientativă a lui ΔW_0, folosind metodele propuse de Orville-Thomas [16]; valoarea obținută, 0,4 eV, a fost presupusă a fi aproximativ constantă pentru întreaga serie studiată. Tabelul 4 prezintă valorile calculate $\Delta W_{cor} = \Delta W_0 + \Delta W$, comparativ cu datele existente asupra căldurilor de formare ΔH_{exp} ale complecșilor.

4. Spectre în infraroșu și de rezonanță magnetică nucleară

Spectrele în IR ale complecșilor moleculari prezintă o serie de modificări în raport cu cele ale partenerilor izolați: 1) apariția unor benzi noi, datorate vibrațiilor intermoleculare; 2) modificări în frecvența și 3) în intensitatea benzilor caracteristice ale partenerilor; pe baza acestora se pot trage concluzii asupra structurii stării fundamentale.

Dintre aceste modificări, au fost analizate în cazul complecșilor $\pi\sigma$ și n—σ cele cuprinse la punctul 3). A fost calculat momentul de tranziție vibrațional pentru vibrații interzise în spectrul partenerilor izolați, dar care apar intense în spectrul complexului: a) vibrația de întindere a halogenului în complecșii

benzen-I_2, benzen-Br_2, benzen-Cl_2, piridina-I_2; *b)* două vibrații ale inelului benzenic (ω_1 și ω_{10} în notația Wilson) în benzen-I_2. Metoda originală folosită reprezintă o extindere a formalismului de interacțiune virbonică a lui Person [16], adaptată la tratarea stării fundamentale prin procedeul descris. Concordanța rezultatelor experimentale cu cele teoretice (tabelul 5) permite o serie de concluzii, care sînt în acord cu cele obținute din studiul celorlalte proprietăți ale stării fundamentale:

Tabelul 5

MOMENTE DE TRANZIȚIE VIBRAȚIONALE TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PENTRU SPECTRELE ÎN IR ALE COMPLECȘILOR MOLECULARI CU ACCEPTORI σ (D/A UAM$^{1/2}$)

Nr. crt.	Complex	Vibrația	M (teoretic)	M (exp.)[16]
1	Benzen-Cl_2	ν(Cl—Cl)	0,19	0,19
2	Benzen-Br_2	ν(Br—Br)	0,31	0,31
3	Benzen-I_2	ν(I—I) ω_1 ω_{10}	0,26 0,26 0,23	0,19 0,21 0,27
4	Piridina-I_2	ν(I—I)	1,11	1,09—1,20

Prin ν (*X—X*) s-a notat vibrația de întindere a moleculei de halogen (X_2), iar prin ω_1 și ω_{10} — vibrațiile ciclului benzenic în notația Wilson [5].

— se confirmă rolul preponderent al interacțiunilor CT în raport cu cele electrostatice în determinarea proprietăților stării fundamentale;

— apare clar necesitatea luării în considerare a amestecării stării N_0 cu toate stările CT, nu numai cu E_1; acest fapt explică motivul pentru care, în cazul complecșilor πσ, nu se poate stabili o corelație cu caracter general între intensitatea benzilor de vibrație ale complexului și mărimea lui I_p.

Studii asupra efectului cuprins la punctul 2) au fost întreprinse în cazul complecșilor aminelor aromatice cu iodul pentru a explica o serie de observații experimentale obținute de autori, cum ar fi: scăderea în urma complexării a frecvenței vibrațiilor de întindere N—H (simetrică ν_s și asimetrică ν_{as}), ca și a vibrației de întindere C—N (ν_{CN}) [17].

Pentru variația în seria de complecși a acestor frecvențe (ν_s^c și ν_{as}^c) s-a evidențiat o variație liniară cu pK_a-ul donorului:

$$\nu_s^c = 3370 - 5{,}501\ pK_a \quad (5) \qquad \nu_{as}^c = 3443 - 5{,}698\ pK_a \quad (6)$$

Cum pK_a-ul donorului reprezintă o măsură a capacității acestuia de a se ioniza, relațiile date pot fi interpretate ca indicînd o scădere a frecvenței de vibrație odată cu creșterea potențialului de ionizare al donorului; o astfel de variație era de așteptat în seria complecșilor aminelor aromatice, ținînd cont de rolul preponderent al primei stări CT în determinarea proprietăților stării fundamentale la această clasă.

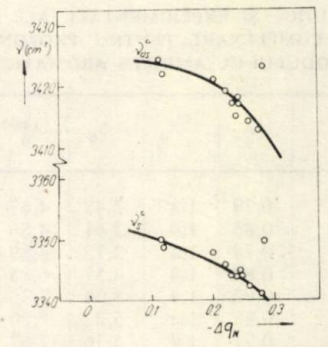


Fig. 1. Variația frecvențelor de vibrație ν_s^c și ν_{as}^c cu sarcina transferată de azotul aminic.

Modificarea prin complexare a frecvențelor ν_s și ν_{as} reprezintă un indiciu al localizării interacțiunii donor-acceptor la gruparea NH_2. Scăderea observată se explică în principal pe baza a două efecte *a)* scăderea conjugării electronilor azotului aminic cu ciclul aromatic și *b)* creșterea repulsiei între azotul parțial pozitivat și atomii de hidrogen; dintre cele două efecte, primul este practic constant în seria de complecși [17]. Deci, variația observată în seria de complecși pentru ν_s^c și ν_{as}^c poate fi pusă exclusiv pe seama efectului electrostatic, care crește odată cu sarcina transferată de atomul de azot (Δq_N). Devine, deci, explicabil paralelismul observat între scăderea frecvenței celor două vibrații și valoarea sarcinii transferate de azotul aminic (fig. 1).

O confirmare a localizării interacțiunii donor-acceptor, în complecșii aminelor aromatice, la gruparea NH_2, a fost furnizată de studiul spectrelor RMN; acestea au relevat existența unor deplasări chimice de complexare ridicate pentru protonii aminici și foarte mici pentru cei aromatici. Pentru protonii aminici, deplasările chimice de complexare Δ_0 pot fi corelate cu mărimea sarcinii transferate de azotul aminic, obținîndu-se astfel informații asupra structurii stării fundamentale. Δ_0 s-a calculat cu relația:

$$\Delta_0^{calc} = \Delta_b + \Delta_a + \Delta_d \qquad (7)$$

în care Δ_b, Δ_a și Δ_d sînt, respectiv, deplasările datorate diferențelor susceptibilităților de volum, anizotropiei susceptibilității iodului și modificării distribuției electronice. Evaluările făcute pentru cei trei termeni [18] sînt prezentate în tabelul 6. Pentru calcularea termenului Δ_d s-a folosit relația găsită între scăderea distribuției electronice pe azotul aminic și dezecranarea protonilor NH_2:

$$\Delta_d = 22{,}17\ \Delta_{q_N} \qquad (8)$$

Variația în seria de complecși a mărimii sarcinii transferate de la azot explică, deci, variația observată pentru Δ_d cu natura substituentului în molecula donoare (tabelul 6). O comparație a valorilor evaluate teoretic (Δ_0^{calc}) cu cele experimentale (Δ_0^{exp}) indică o concordanță satisfăcătoare, ceea ce reprezintă un

Tabelul 6

VALORI TEORETICE ŞI EXPERIMENTALE ALE DEPLASĂRILOR CHIMICE DE COMPLEXARE PENTRU PROTONII AMINICI ÎN COMPLECŞII IODULUI CU AMINELE AROMATICE/18/ (ÎN p.p.m.)

Donor	$-\Delta_b$	$-\Delta_a$	$-\Delta_d$	$-\Delta_0^{calc}$	$-\Delta_0^{exp}$	$-\Delta q_N$
m-Br-anilină	0,79	1,4	2,48	4,67	4,25	0,1117
m-Cl-anilină	0,85	1,4	2,61	4,86	4,50	0,1177
p-Br-anilină	0,74	1,4	2,75	4,89	5,00	0,1239
m-Anisidină	0,88	1,4	4,57	6,85	14,10	0,2062
Anilină	0,92	1,4	5,04	7,36	7,43	0,2274
m-Toluidină	0,88	1,4	5,22	7,50	7,55	0,2356
p-Toluidină	0,91	1,4	5,36	7,67	7,80	0,2418
o-Toluidină	0,89	1,4	5,45	7,74	7,97	0,2460
2,5-Xilidină	0,82	1,4	5,46	7,68	8,72	0,2464
2,6-Xilidină	0,82	1,4	5,88	8,10	7,34	0,2654

criteriu al corectitudinii evaluărilor făcute pentru deplasările de sarcină. De notat că consideraţiile făcute au fost posibile datorită faptului că, în cazul particular al protonilor aminici, termenul Δ_d are contribuţia cea mai mare în determinarea mărimii Δ_0.

5. Concluzii

Datele prezentate au permis formularea următoarelor concluzii:

1. Forţele CT au o contribuţie net determinantă (comparativ cu cele de polarizare) în stabilizarea tuturor tipurilor de complecşi; în cazul deplasărilor de sarcină şi al momentelor de dipol, rolul polarizării poate deveni apreciabil, fără însă a-l depăşi pe cel al transferului de sarcină.

2. Considerarea stărilor CT superioare este obligatorie pentru studiul stării fundamentale. Prima stare CT joacă un rol determinant doar atunci cînd interacţiunea donor-acceptor capătă un caracter local; în cazul complecşilor $\pi\sigma$ rolul ei este nul sau neglijabil.

3. În cazurile în care prima stare CT are o contribuţie majoră (complecşii de tip *b* şi *c*), este de aşteptat un paralelism între variaţia unor proprietăţi în seria de complecşi şi potenţialele de ionizare ale donorilor; în caz contrar, astfel de corelaţii nu există, fără ca aceasta să infirme ideea rolului preponderent al transferului de sarcină.

Bibliografie

1. BRIEGLEB, G. ,,Elektronen Donator-Acceptor Komplexe", Springer Verlag, Berlin, 1961.
2. MULLIKEN, R. S. şi PERSON, W. B., Molecular Complexes", Wiley Interscience, New York, 1969.
3. GURIANOVA, R. S., GOLSTEIN, O. P. şi ROMM, I. P., ,,Donorno actzeptornaia Sviazi Moskva, Izd. Himia, 1973.
4. FOSTER, R. ,,Molecular Asociations", Academic Press, New York, 1975.
5. CIUREANU, M., Teza de doctorat, Bucureşti, 1977.
6. CIUREANU-DOBRESCU, M., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971,, p. 1825; p. 1841, CIUREANU-DOBRESCU, M. şi SAHINI, V. E. Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 921, **20**, 1975, p. 873.
7. CIUREANU, M. şi SAHINI, V. E., Rev. Roumaine Chim. **20**, 1975, p. 1205.
8. CIUREANU, M, Rev. Roumaine Chim. **24**, 1979, p. 31.
9. MULLIKEN, R. S., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 600; **74**, 1952, p. 811.
10. MANTIONE, M. Theoret. Chim. Acta, **11**, 1968, p. 119; Intern. J. Quant. Chem., 3, 1969, p. 185.
11. GRISCENKO, A. S., KOLODIAJNII, I. V. şi OSIPOV, C. A., J. Obscei Himii, **39**, 1969, p. 2165.
12. SOBCZIK, L., BUDISZEVSKI, L., Roczn. Chem., **49**, 1966, p. 901; ARZAMOVA I. G., GURIANOVA, E. N., Dokl. Acad. Nauk S.S.S.R., 197, 1964, p. 375.
13. CIUREANU, M. Adv. Molec. Relax. Inter. Proc., **15**, 1979, p. 37.
14. CIUREANU, M. şi SAHINI, V. E., Rev. Roumaine Chim. **22**, 1977, p. 1441.
15. CIUREANU, M, şi SAHINI, V. E. Rev. Roumaine Chim., **24**, 1979, p. 655; **20**, 1975, 1037.
16. RATAJCZAK, H. şi ORVILLE-THOMAS, W. J., J. Mol. Struct., **14**, 1972, p. 149, 155, 165, FRIEDRICH, H. B. şi PERSON, W. B., J. Chem. Phys, **44**, 1966, p. 2161; YARWOOD, H. B. şi PERSON, W. B., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 3930.
17. CIUREANU, M., Adv. Molec. Relax. Inter. Proc., **15**, 1979, p. 25.
18. CIUREANU, M. şi CONTINEANU, M., Adv. Molec. Relax. Inter. Proc., **15**, 1979, p. 135.
19. RAO, C. N. şi BHAT, S. N., J. Mol. Spectrosc., **33**, 1970, p. 554, GINNS, E. I. şi STRONG, R. L., J. Phys. Chem., **71**, 1967, p. 3059; LANG R. P., J. Amer. Chem. Soc., 84, 1962, p. 4438.

Intrat în redacţie: 26.II.1982

Al III-lea Simpozion naţional de inginerie a proceselor chimice

Piatra-Neamţ, 13—15 oct, 1983

Combinatul de îngrăşăminte chimice, Piatra-Neamţ, în colaborare cu Institutul politehnic — Iaşi, organizează, la Piatra-Neamţ în perioada, 13—15 octombrie 1983, cel de-al III-lea Simpozion naţional de inginerie a proceselor chimice, pe următoarele secţiuni:

— probleme actuale ale ingineriei chimice
— ingineria proceselor chimice anorganice
— ingineria proceselor chimice organice

Titlurile, numele autorilor şi rezumatele comunicărilor vor fi trimise Comitetului de organizare pînă la data de 15 iulie 1983, pe adresa:

Combinatul de îngrăşăminte chimice, Piatra-Neamţ
Comuna Săvineşti, cod. 5612, judeţul Neamţ. Telefon 12494.

DUMITRU JIANU
RADU PÎRÎU
STELIAN FLOREA
MIHAELA BĂNICERU

Purificarea hidrogenului rezidual rezultat la fabricarea alcoolului butilic din crotonaldehidă

C.Z.661.965.547.264

Se prezintă un procedeu de purificare a hidrogenului rezidual rezultat la fabricarea alcoolului butilic din crotonaldehidă. Purificarea se realizează prin absorbție (în soluții apoase de bisulfit de sodiu, monoetanolamină, dietanolamină sau hidroxid de sodiu), sau prin absorbție urmată de adsorbție pe cărbune activ. În ultimul caz, se realizează o purificare avansată a gazului.

The paper presents a purification method for the waste hydrogen derived from the butyl alcohol production from crotonaldehyde. The purification is achieved by absorption (in aqueous solution of sodium bisulphite, monoethanolamine, diethanolamine or sodium hydroxide), or by absorption followed by adsorption on active charcoal. In the last case a better purification of the gas is achieved.

Описывается способ очистки водорода, образующегося при получении бутилового спирта из кротональдегида. Очистка осуществляется абсорбцией /в водных растворах бисульфита натрия, моноэтаноламина, диэтаноламина или гидроокиси натрия/, или абсорбцией с последующей адсорбцией на активированном угле. В последнем случае достигается глубокая очистка газа.

În procesul de hidrogenare a crotonaldehidei, în vederea obținerii alcoolului butilic, cea mai mare parte a gazului se recirculă, iar o mică parte se purjează. Aceasta din urmă conține 80—85% H_2 (în volume), 15—20% și N_2 1—5% impurități de natură organică. Impuritățile organice sînt formate din hidrocarburi și compuși organici cu oxigen.

Analizele gaz-cromatografice ale gazului rezidual indică următorii componenți, între anumite limite de concentrație (în volume):

— acetaldehidă	0,1 —0,5%
— acetonă	0,3 —0,6%
— butiraldehidă	0,5 —1,5%
— crotonaldehidă	0,05 —0,2%
— butanol-1	0,1 —0,8%
— etanol + izopropanol	0,05 —0,15%
— butanol-2	0,002—0,005%
— metan	0,5 —2%
— etan	0,005—0,01%
— etilenă	0,001—0,005%
— acetilenă	0,05 —0,1%

Avînd în vedere procentul mare de hidrogen în gazul rezidual, s-a considerat că îndepărtarea din gaze a compușilor organici cu oxigen, și eventual și a hidrocarburilor, ar prezenta importanță în vederea utilizării gazului la sinteza amoniacului sau la hidrogenarea unor compuși organici nesaturați.

În funcție de consumator, care impune condițiile de puritate a gazului, s-a realizat purificarea în două faze: absorbție, urmată de adsorbție.

Partea experimentală

Procesul de absorbție s-a realizat într-un barbotor din sticlă cu ∅ = 35 mm. Ca umplutură s-au folosit inele din sticlă tip spirală, cu dimensiunile de 10×10×1. În toate experimentele s-au folosit 200 ml absorbant, iar gazul a fost trecut prin barbotor la un debit constant de 10 l/min.

Procesul de adsorbție s-a realizat într-un adsorber metalic cu ∅ = 35 mm, iar ca absorbant s-au foolosit 100 g cărbune activ, ale cărui caracteristici, conform STAS 5388-80, sînt următoarele:

— greutate volumetrică	357 g/l
— rezistență mecanică	425 g/pastilă
— umiditate	1,91%
— suprafața specifică	818,5 cm^3/g
— granulație	6 mm

Probele pentru analize s-au colectat din gazul rezidual, înainte și după absorbție și, respectiv, adsorbție.

Analiza gaz-cromatografică s-a efectuat la un cromatograf Carlo-Erba ST seria 200, cu detector de ionizare în flacără. Pentru separarea hidrocarburilor alifatice s-a folosit o coloană cu Fluorisil, iar pentru separarea celorlalți componenți a fost eficientă o coloană cu Carbowax 20 M/Chromosorb W 80—100 mesh, în proporție de 20%. Temperatura coloanei a fost de 70°C, iar debitul de gaz purtător (N_2), 45 ml/min.

Pentru ambele coloane temperatura detectorului a fost de 170°C, iar calculul concentrațiilor s-a efectuat prin metoda standardului extern.

Au fost testați drept absorbanți soluții apoase de bisulfit de sodiu, de monoetanolamină (MEA), de dietanolamină (DEA), de hidroxid de sodiu la temperatura ambiantă (25°C) și apă, la temperaturi cuprinse între 1 și 50°C.

Chim. DUMITRU JIANU, ing. RADU PÎRÎU și chim. MIHAELA BĂNICERU, Centrul de cercetări pentru îngrășăminte chimice — Craiova. Dr. chim. STELIAN FLOREA „Universitatea" — Craiova

Prezentarea și interpretarea rezultatelor

În tabelul 1 sînt prezentate datele experimentale obținute la adsorbția impurităților din gazul rezidual (s-a lucrat cu un gaz rezidual cu un conținut mare de impurități), într-o soluție apoasă de bisulfit de sodiu 10% și cele rezultate în situația cînd absorbția a fost urmată de adsorbție pe cărbune activ.

Analiza datelor arată următoarele: compușii organici cu oxigen sînt foarte bine reținuți pînă la trecerea a 200—300 l gaz prin barbotor, excepție făcînd doar acetaldehida. La volume mai mari de gaz trecut prin soluție, impuritățile sînt reținute mai puțin din cauza epuizării soluției absorbante. Faptul că acetaldehida se reține puțin (chiar comparativ cu acetona) se explică, probabil, prin marea ei volatilitate, care favorizează antrenarea acesteia de către gaz, micșorînd astfel timpul de contact.

Hidrocarburile alifatice se absorb într-o măsură redusă.

În cazul cînd procesul de absorbție este urmat de procesul de adsorbție, se poate realiza purificarea avansată a gazului.

În tabelul 1 sînt redate rezultatele obținute la adsorbția pe cărbune activ regenerat cu abur și aer cald (se menționează că adsorbantul se află la al treilea ciclu de adsorbție-desorbție).

Se constată că după trecerea a 200—300 l gaz prin stratul de adsorbant, hidrocarburile alifatice încep să fie reținute mai slab și chiar are loc desorbția celor adsorbite anterior.

Compușii organici cu oxigen continuă să se adsoarbă chiar pînă la trecerea a 500 l gaz.

Trebuie semnalat faptul că soluția de bisulfit de sodiu nu-și schimbă culoarea în timpul procesului de absorbție. Soluțiile de MEA și DEA în timpul procesului de absorbție își schimbă treptat aspectul fizic, devenind alb-lăptoase, iar după cîteva ore capătă culoarea roșie, datorită faptului că aldehida crotonică reținută de absorbant suferă în mediul bazic reacții de condensare, cu formarea unor aldehide superioare, cu duble legături conjugate [2].

De asemenea, soluția de NaOH, în urma procesului de absorbție, devine alb-lăptoasă, iar după cîteva ore capătă culoarea galbenă.

Eficiența absorbției s-a calculat cu relația:

$$E_{f.abs.} = \frac{X_0 - X}{X_0} \cdot 100$$

Tabelul 1

DATE PRIVIND PURIFICAREA GAZULUI PRIN ABSORBȚIE ÎN SOLUȚIA DE BISULFIT DE SODIU 10%, URMATĂ DE ADSORBȚIA PE CĂRBUNE ACTIV

Felul impurităților	Concentrația componenților din gazul inițial (% vol)	Procesul	Concentrația componenților din gaz după trecerea unui volum de:								
			50 l	100 l	150 l	200 l	300 l	350 l	400 l	450 l	500 l
Acetaldehidă	0,5605	Abs.	0,3034	0,2611	0,2420	0,2010	0,1601	0,1681	0,2010	0,2212	0,2616
		Ads.	0,0021	0,0011	—	—	—		0,0028	0,0345	0,1254
Acetonă	0,5735	Abs.	0,0043	0,0054	0,0084	0,1107	0,2318	0,2708	0,3016	0,3402	0,4167
		Ads.	0,0014	0,0008	—	—	—	—	0,0297	0,1129	0,2876
Butiraldehidă	1,3680	Abs.	0,0169	0,0112	0,0079	0,1330	0,3130	0,4781	0,5617	0,6482	0,7318
		Ads.	0,0082	0,0052	0,0033	—	0,0007	0,0030	0,0125	0,0402	0,1764
Crotonaldehidă	0,1162	Abs.	0,0002	0,0003	0,0003	0,0005	0,0008	0,0009	0,0012	0,0015	0,0021
		Ads.	—	—	—	—	—	—	—	0,0003	0,0009
Butanol-1	0,1212	Abs.	0,0126	0,0182	0,0210	0,0215	0,0235	0,0248	0,0254	0,0268	0,0341
		Ads.	0,0033	0,0015	0,0008	—	—	0,0007	0,0013	0,0026	0,0051
Etanol+izopropanol	0,0133	Abs.	0,0058	0,0062	0,0068	0,0072	0,0083	0,0089	0,0097	0,0117	0,0123
		Ads.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Butanol-2	0,0045	Abs.	0,0008	0,0006	0,0011	0,0015	0,0019	0,0023	0,0028	0,0031	0,0037
		Ads.	—	—	—	—	—	0,0004	0,0007	0,0008	0,0011
Total compuși organici cu oxigen	2,7572	Abs.	0,3440	0,3030	0,2875	0,4754	0,7394	0,9539	1,1034	1,2527	1,4623
		Ads.	0,0150	0,0086	0,0041	—	0,0007	0,0041	0,0470	0,1913	0,5965
Hidrocarburi alifatice	2,5719	Abs.	2,1076	1,9161	1,990	1,7560	1,6875	1,4698	1,3410	1,8467	1,7798
		Ads.	—	0,0038	0,0112	0,0668	0,1123	0,2804	1,1087	3,8068	3,2260
Total impurități	5,3291	Abs.	2,4516	2,2191	2,2775	2,2314	2,4269	2,4237	2,4444	3,0994	3,2421
		Ads.	0,0150	0,0124	0,0153	0,0668	0,1130	0,2845	1,1557	3,9981	3,8225

Fig. 1. Variația eficienței absorbției cu volumul de gaz trecut prin barbotor pentru absorbanții studiați: bisulfit de sodiu, MEA, DEA și NaOH

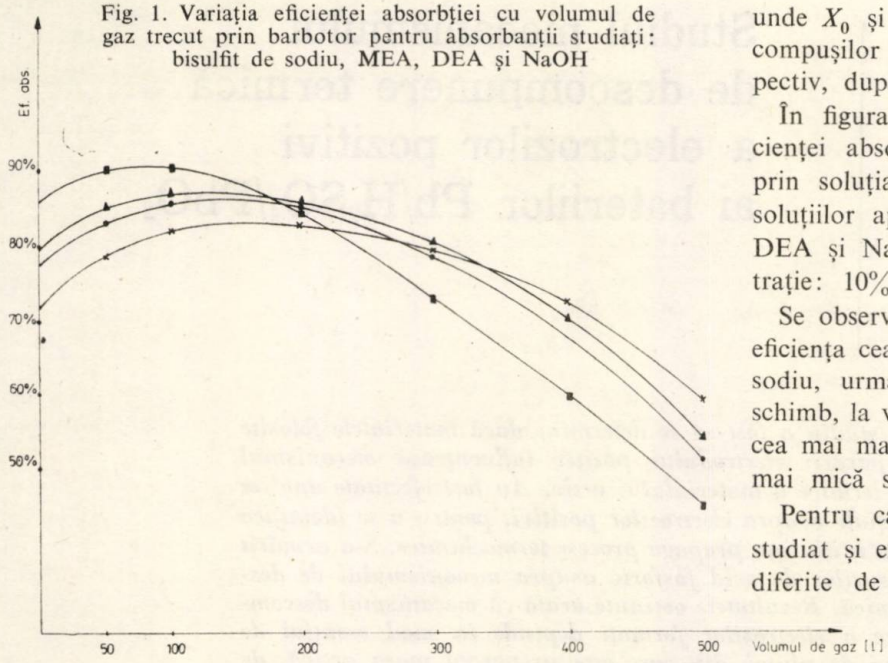


Fig. 2. Variația eficienței absorbției cu volumul de gaz pentru soluții de concentrații diferite de MEA: 5%; 10%; 20%

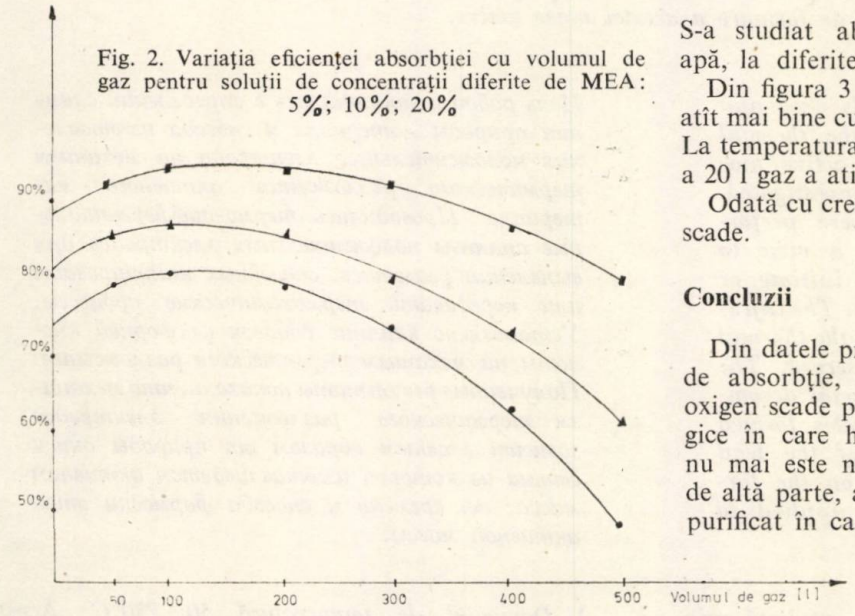
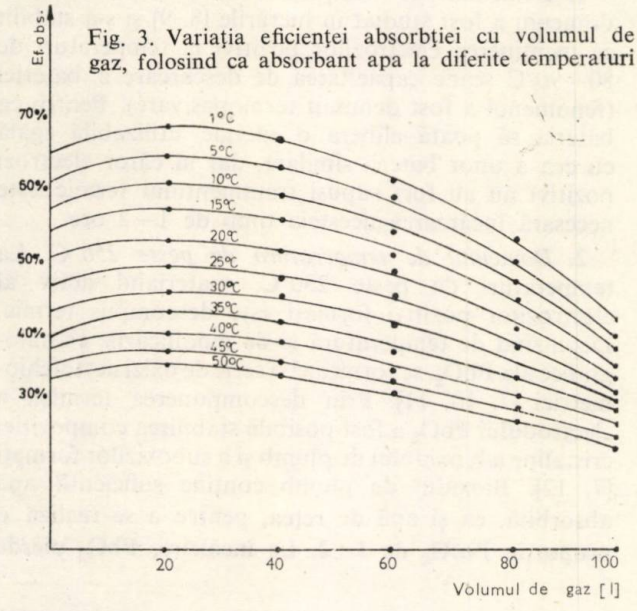


Fig. 3. Variația eficienței absorbției cu volumul de gaz, folosind ca absorbant apa la diferite temperaturi



unde X_0 și X reprezintă suma concentrațiilor compușilor organici cu oxigen înainte și, respectiv, după absorbție.

În figura 1 este reprezentată variația eficienței absorbției cu volumul de gaz trecut prin soluția absorbantă; s-a studiat eficiența soluțiilor apoase de bisulfit de sodiu, MEA, DEA și NaOH, toate avînd aceeași concentrație: 10%.

Se observă că pînă la trecerea a 200 l gaz, eficiența cea mai mare o prezintă bisulfitul de sodiu, urmat de MEA, DEA și NaOH. În schimb, la volume mai mari de 350 l, eficiența cea mai mare o are soluția de NaOH, iar cea mai mică soluția de bisulfit de sodiu.

Pentru cazul soluției apoase de MEA, s-a studiat și eficiența absorbției la concentrații diferite de absorbant (fig. 2).

Majoritatea compușilor organici cu oxigen aflați ca impurități în gaz sînt solubili în apă. S-a studiat absorbția gazului rezidual în 100 ml apă, la diferite temperaturi (1—50°C).

Din figura 3 se observă că impuritățile se reține cu atît mai bine cu cît temperatura apei este mai scăzută. La temperatura de 1°C eficiența absorbției la trecerea a 20 l gaz a atins valoarea de 70%.

Odată cu creșterea temperaturii, eficiența absorbției scade.

Concluzii

Din datele prezentate, reiese că, în urma procesului de absorbție, concentrația compușilor organici cu oxigen scade pînă la 0,2%. Pentru procesele tehnologice în care hidrocarburile alifatice nu deranjează, nu mai este necesară purificarea prin adsorbție. Pe de altă parte, avînd în vedere că debitul de hidrogen purificat în cazul instalației industriale este de circa 2000 Nm^3/h, prin utilizarea lui în instalații de mare capacitate, concentrația impurităților rămase după absorbție se va micșora mult prin diluare în gazul principal.

Pentru o purificare avansată a gazului se recomandă cuplarea procesului de adsorbție cu cel de absorbție. În acest caz sînt reținute și hidrocarburile alifatice, iar concentrația tuturor impurităților din gaz coboară sub 0,05%.

Realizarea purificării numai prin adsorbție nu este avantajoasă, deoarece cărbunele activ se epuizează relativ repede, datorită cantității mari de compuși organici cu oxigen, reținuți, care se desorb mai greu.

Bibliografie

1. PAPA, D. și IOVIȚĂ, C. Rev. Chim. **20**, nr. 7, 1969. p. 397.
2. NENIȚESCU, C. Chimie organică, I, Ed. didactică și pedagogică, București, 1980.
3. KIROSOV, V. M. și SUBBOTIN, A. I. Prom Sanit. Ochistka Gazov, **2**, 1980, p. 18.
4. CHOM-TON, P. și DELACHE, R. Chim. Anal., **49**, nr. 3, p. 142.
5. JAEGER, H. P. și RINAS, R. Chem. Tech. 7, nr. 7, 1978, p. 299.

Intrat în redacție: 17.III.1982

ALEXANDRU GHEORGHE
MATEESCU

Studiul mecanismului de descompunere termică a electrozilor pozitivi ai bateriilor $Pb/H_2SO_4/PbO_2$

C.Z. 621.3.032.2

Scopul acestui studiu a fost să se determine dacă materialele folosite şi metoda preparării electrodului pozitiv influenţează mecanismul descompunerii termice a materialului activ. Au fost efectuate analize termice diferenţiale asupra electrozilor pozitivi, pentru a se identifica reactanţii ce pot iniţia sau propaga procese termochimice. S-a urmărit influenţa adaosurilor de acid fosforic asupra mecanismului de descompunere termică. Rezultatele obţinute arată că mecanismul descompunerii termice a electrozilor formaţi depinde în mod esenţial de natura oxidului de plumb din care este preparată masa activă, de timpul şi metoda de formare a acestei mase active.

The influence of the raw materials used and of the preparation methods on the thermal decomposition mechanism of the active material in a positive electrode was investigated. Differential thermal analyses were performed on positive electrodes with a view to find out the reactives which can initiate or propagate thermochemical processes. The influence of phosphoric acid addings on the thermal decomposition mechanism was observed. The results obtained show that the thermal decomposition mechanism of the electrodes formed highly depends on the nature of the lead oxide used for the active mass, on the forming time and on the method applied to form the active mass.

Цель работы заключалась в определении влияния природы материала и способа изготовления положительного электрода на механизм термического разложения активного материала. Проводились термо-дифференциальные анализы положительных электродов для выявления реагентов, способных инициировать или передавать термохимические процессы. Установлено влияние добавок фосфорной кислоты на механизм термического разложения. Полученные результаты показали, что механизм термического разложения электродов зависит главным образом от природы окиси свинца из которой изготавливается активная масса, от времени и способа формовки этой активной массы.

Structura electrodului PbO_2 a fost studiată prin numeroase metode, atît înainte, cît şi după utilizarea lui [1—4].

Pînă în prezent, studiile de analiză termică au fost limitate la electrozi obţinuţi printr-o singură tehnologie de formare şi la electrozi asupra cărora s-au produs numai cîteva cicluri de încărcare — descărcare [5—7].

Bazîndu-se pe studii termogravimetrice, Otto presupune că descompunerea PbO_2 la PbO are loc în patru stadii. Produsele intermediare ale acestei descompuneri ar fi: $5PbO_2 \cdot 4PbO$, $4PbO_2 \cdot 5PbO$, Pb_3O_4, PbO. Un număr mare de lucrări se ocupă de comportarea electrodului PbO_2, precum şi a celor două modificări cristalografice ale bioxidului de plumb în timpul tratamentului termic. Analiza acestor date conduce la delimitarea a două domenii de temperatură, în care electrozii PbO_2 se comportă diferit.

Ing. ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU, Întreprinderea „Acumulatorul"-Bucureşti.

1. *Domeniul de temperatură 50—250°C.* Acest domeniu a fost studiat în lucrările [8, 9] şi s-a stabilit că menţinerea electrozilor pozitivi la temperaturi de 80—90°C scade capacitatea de descărcare a bateriei (fenomenul a fost denumit termopasivare). Pentru ca bateria să poată elibera o energie utilizabilă egală cu cea a unor baterii similare, dar ai căror electrozi pozitivi nu au fost supuşi tratamentului termic este necesară încărcarea acesteia timp de 1—2 ore.

2. *Domeniul de temperatură de peste 250°C.* La temperaturi de peste 250°C, materialul activ al electrozilor pozitivi formaţi este descompus termic. Depinzînd de temperatură şi de modificările cristalografice ale PbO_2, se formează o serie de oxizi nestoichiometrici [7, 10, 11]. Prin descompunerea termică a electrodului PbO_2 a fost posibilă stabilirea compoziţiei cristaline a bioxidului de plumb şi a suboxizilor formaţi [7, 12]. Bioxidul de plumb conţine suficientă apă absorbită, ca şi apă de reţea, pentru a se realiza o proporţie $Pb:O_2$ de 1 : 2. La încălzire, PbO_2 pierde

Tabelul 1

COMPOZIȚIA OXIZILOR UTILIZAȚI PENTRU CONFECȚIONAREA ELECTROZILOR POZITIVI FOLOSIȚI ÎN ANALIZA TERMICĂ

Oxid	Descriere	Compoziția găsită prin analiza chimică	Compoziția găsită prin difracția cu raze X	Greutate volumetrică aparentă/tasată, g/cm³		Granulația oxizilor *A* și *B*
A.	Oxid comercial, tehnologia de producere cu moară tip Velox	63% PbO 37% Pb	*t*-PbO Pb	2,3	3	99,5% particule mai mici de 45 μ
B.	Oxid comercial, tehnologia de producere Barton	80% PbO 20% Pb	*o*-PbO *t*-PbO Pb	2,75	4	0,5% particule mai mari de 45 μ

o-PbO — modificația ortorombică a oxidului de plumb;
t-PbO — modificația tetragonală a oxidului de plumb;
Pb — plumb liber.

apa și O_2 pînă la un raport Pb : O_2 de aproximativ 1,80, înainte de a se observa o schimbare de fază. Fazele oxidice α-PbO_x și β-PbO_x, prezentate în lucrările lui White [16] și Otto [7], sînt considerate singurii oxizi intermediari existenți între $PbO_{1,90}$ și Pb_3O_4. Proporția Pb : O pentru care există α-PbO_x este, în general, acceptată ca fiind 1,60—1,51 și pentru β-PbO_x, ca fiind 1,50—1,44. Autorii au presupus că acești oxizi intermediari apar datorită reordonării interne între ionii de plumb bivalent și tetravalent și datorită locurilor vacante din rețea ale oxigenului. Această comportare este confirmată de faptul că, pe curbele de analiză termogravimetrică, greutatea se păstrează constantă pentru acești oxizi intermediari. Scopul acestui studiu a fost să se determine modul în care materialele folosite și metoda preparării electrodului pozitiv influențează mecanismul descompunerii termice a materialului activ.

Rezultatele acestui studiu au fost corelate cu cele obținute anterior [13], folosind pentru formarea electrozilor un electrolit mixt de acid sulfuric și fosforic.

Partea experimentală

Pentru determinările experimentale s-au confecționat seturi de electrozi pozitivi, după cum urmează:

— electrozi obținuți după tehnologia curentă folosită în industria acumulatoarelor de plumb. Dimensiunile geometrice ale acestor electrozi și cantitatea de masă activă pe care o conțin sînt identice cu cele prezentate în [14]:

— electrozi obținuți în urma formării într-un electrolit mixt de acid sulfuric și fosforic.

Procedeul de obținere a acestor electrozi a fost descris pe larg în lucrarea [13]. Procesul de formare a plăcilor pentru acumulatoarele cu plumb are drept scop transformarea pastei uscate din plăcile maturizate, constituită din PbO, $PbSO_4$ și Pb metalic în PbO_2 la electrodul pozitiv și în Pb metalic spongios, la electrodul negativ. Această transformare se realizează punînd electrozii sub acțiunea curentului electric continuu, într-o soluție de electrolit acid. Pastele electrozilor s-au preparat pornind de la oxizii de plumb descriși sumar în tabelul 1.

Analizele ATD, DTG, difracția cu raze X și analiză chimică s-au efectuat pe probe-medii din materialul activ al electrozilor pozitivi, în diferite faze ale formării. Pentru stadiul descompunerii termice a materialului activ s-a utilizat derivatograful de tip „OD103". Viteza de încălzire a fost de 10°C min^{-1}, în atmosferă de aer static. Măsurarea temperaturii probei s-a făcut cu un termocuplu Pt-PtRh, iar curbele *ATD* s-au obținut prin măsurarea, cu un termocuplu similar, a temperaturii substanței inerte (Al_2O_3 calcinat la 1400°C). S-au utilizat creuzete ceramice.

Pentru a se obține rezultate termice reproductibile, anumiți parametri experimentali trebuie să fie controlați cu grijă, deoarece temperaturile vîrfurilor maximelor nu sînt dependente numai de reacția de descompunere.

Foarte importantă este menținerea greutății mostrei, a mărimii particulelor și a vitezei de încălzire.

Analiza prin difracție cu raze X a fost efectuată utilizînd difractometrul Philips Electronics cu catod de cupru, prevăzut cu sursă de semnal Müller-Micro 111.

Electrozii pozitivi utilizați pentru efectuarea determinărilor conțin ambele modificări cristalografice ale PbO_2 (α-PbO_2-modificația cristalină rombică și β-PbO_2 — cea tetragonală). Cele două modificări au proprietăți fizice și chimice diferite, care au o mare influență asupra capacității și duratei plăcii pozitive formate. Ca urmare a acestui fapt, s-a considerat necesară efectuarea unor determinări de analiză termică diferențială asupra unor probe constituite din cele două forme alotropice în stare pură. În acest scop s-au utilizat β-PbO_2 produs de firma Carlo Erba și α-PbO_2 obținut din materialul activ al probei 4 prin metoda dizolvării chimice a celorlalte componente prezentate în probă.

Interpretarea rezultatelor

Pentru evidențierea influenței caracteristicilor oxizilor utilizați pentru prepararea materialului activ al electrozilor pozitivi, a procedeului de formare și a duratei acestuia s-au efectuat analize chimice complete și studii prin difracția cu raze X. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Caracteristicile oxidului folosit la prepararea electrozilor influențează procesul de formare și raportul celor două forme cristalografice ale PbO_2 în materialul activ format (fig. 1). Formele polimorfe ale oxidului de plumb, cea tetragonală (*t*-PbO) și cea ortorombică (*o*-PbO) au o mare importanță în procesul de formare a electrozilor. Deși multe procedee de

Tabelul 2

ANALIZA CHIMICĂ ŞI PRIN DIFRACŢIE CU RAZE X A ELECTROZILOR POZITIVI FOLOSIŢI PENTRU ANALIZA TERMICĂ

Proba	PbO, %	$PbSO_4$, %	Pb. metalic, %	Umiditate, %	PbO_2, %	α-PbO_2, %	β-PbO_2, %	$\frac{\alpha\text{-}PbO_2}{\beta\text{-}PbO_2}$	Timp de formare, h
1	3,50	39,90	0,50	0,50	55,60	23	77	0,30	16
2	6,82	7,50	—	2,48	83,20	35	65	0,54	18
3	0,84	14,0	0,80	0,36	84,00	31	69	0,45	19
4	0,44	9,00	—	0,36	90,20	34	66	0,51	22
5	4,00	7,80	0,50	0,30	87,40	53	47	1,12	22

Masa activă a electrozilor 1 şi 3 s-a obţinut pornind de la oxidul *A* (tabelul 1); masa activă a electrozilor 2 şi 4 s-a obţinut pornind de la oxidul *B* (tabelul 1), masa activă a electrodului 5 s-a obţinut pornind de la oxidul *B* şi utilizînd pentru formare un electrolit mixt H_2SO_4/H_3PO_4 conform ref. [13].

obţinere a electrozilor prevăd utilizarea unui oxid de plumb fără *o*-PbO, rezultatele experimentale demonstrează că prezenţa *o*-PbO (sub 20%) nu numai că nu dăunează procesului de formare, dar conduce la obţinerea unui raport α-PbO_2/β-PbO_2 considerat optim [15].

În cazul probelor care s-au obţinut de la oxidul B (tabelul 1), în urma procesului de formare s-au obţinut materiale active cu un conţinut mai scăzut de sulfat de plumb şi un conţinut ridicat de PbO_2 (tabelul 2).

Probele care au fost obţinute pornind de la oxidul *A* s-au format mai greu, proporţia de α-PbO_2 fiind în toate cazurile mai mică decît pentru probele similare care au avut la bază oxidul *B*.

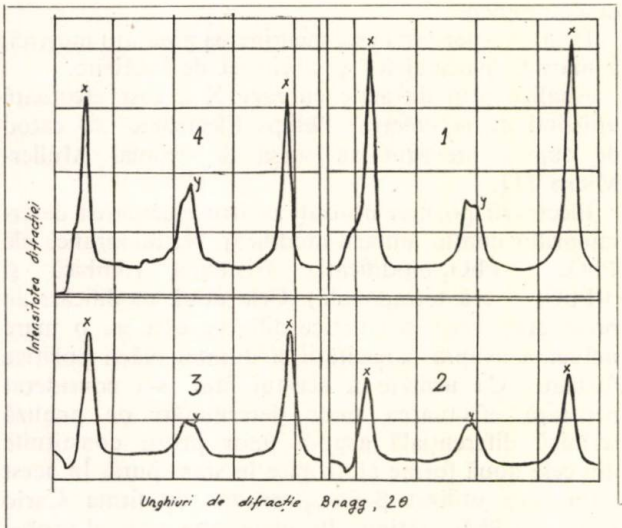


Fig. 1. Analiza prin difracţie cu raze X a masei active a electrozilor pozitivi formaţi în electrolit de acid sulfuric.
Cifrele de pe curbe au semnificaţia prezentată în tabelul 2. $x = \beta$-PbO_2, $y = \alpha$-PbO_2

Determinările experimentale au dus la concluzia că un adaos de 0,2% H_3PO_4 în electrolit conduce la cele mai reprezentative rezultate privind formarea (cantităţile de PbO_2 şi $PbSO_4$ prezintă un maxim, respectiv un minim pentru acest raport H_2SO_4/H_3PO_4 în electrolitul de formare a electrozilor).

Raportul celor două forme cristalografice ale bioxidului de plumb, în cazul utilizării H_3PO_4, are valori deosebite în comparaţie cu cele ce s-au determinat utilizînd procedeul tradiţional de obţinere a electrozilor.

Proporţia mare de α-PbO_2 în materialul activ, complet format în cazul utilizării H_3PO_4, se consideră că îmbunătăţeşte durata de folosire a electrozilor. Forma α-PbO_2 se descarcă prima la curenţi mici, deoarece are un potenţial de electrod mai ridicat [17].

La curenţi mai mari începe descărcarea formei β-PbO_2, care are un contact mai bun cu electrolitul. După ce s-a descărcat forma β-PbO_2, se reia procesul de descărcare a formei α-PbO_2, din care o parte rămîne la sfîrşitul descărcării netransformată.

După circa 60 de cicluri de încărcare-descărcare, raportul între cele două forme cristalografice ale PbO_2 este de aproximativ 20% α : 80% β şi rămîne aproape neschimbat pînă la sfîrşitul utilizării electrodului.

În figura 2 sînt prezentate curbele ATD obţinute pentru probele de referinţă alcătuite din β-PbO_2 şi α-PbO_2. Prin analiza termică a β-PbO_2 — reactiv pur — (Carlo Erba) s-a obţinut o derivatogramă cu o

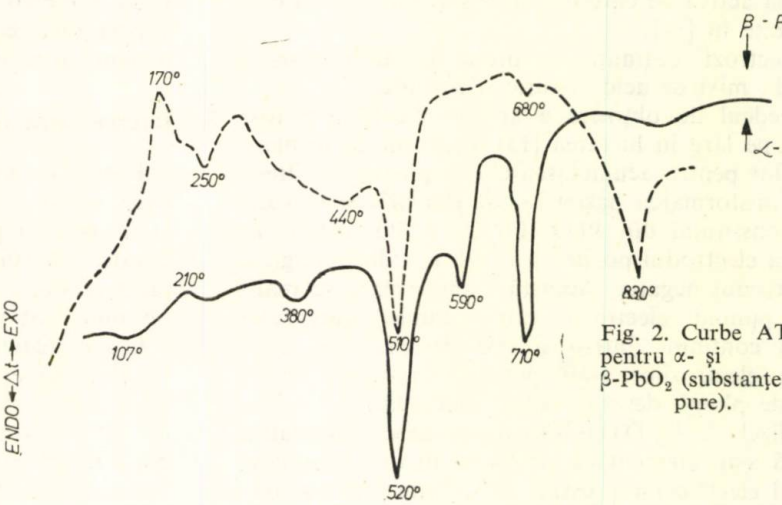


Fig. 2. Curbe ATD pentru α- şi β-PbO_2 (substanţe pure).

serie de vîrfuri endoterme mai pronunţate la 380, 520 şi 710°C.

În conformitate cu referinţa [5], în aceste vîrfuri au loc următoarele relaţii:

$$\beta\text{-}PbO_2 \xrightarrow{380°C} \alpha\text{-}PbO_x + \beta\text{-}PbO_2 \text{ (rezidual)}$$

$$\alpha\text{-}PbO_x \xrightarrow{(520 \pm 10)\ °C} \beta\text{-}PbO_x + Pb_3O_4$$

$$\beta\text{-}PbO_x + Pb_3O_4 \xrightarrow{(700 \pm 10)\ °C} O - PbO + t\text{-}PbO$$

α-PbO_2 preparat chimic a prezentat pe curba ATD un vîrf exotermic în jurul temperaturii de 170°C şi o serie de vîrfuri endotermice la 400, 510, 680 şi 830°C.

Din datele ATD şi ATG şi rezultatele difracţiei cu raze X s-a tras concluzia că α-PbO_2 se descompune termic la PbO fără a trece prin fazele oxidice intermediare α-PbO_x şi β-PbO_x.

S-a observat că la toate determinările efectuate pe aceste probe de referinţă α-PbO_2 se descompune înaintea β-PbO_2.

Curbele ATD obţinute pe electrozii formaţi sînt prezentate în figura 3.

Se remarcă faptul că pentru fiecare electrod format s-a obţinut o curbă caracteristică, în ceea ce priveşte numărul de vîrfuri, vîrful de temperatură maxim şi aria relativă de sub fiecare vîrf. Cu toate acestea, mecanismul general de descompunere s-a dovedit a fi similar pentru electrozii formaţi în electrolit de acid sulfuric şi diferit pentru cei formaţi în electrolit mixt H_2SO_4/H_3PO_4.

De asemenea, electrozii obţinuţi din acelaşi oxid iniţial (*A* sau *B*) prezintă mecanisme de descompunere asemănătoare.

Vîrfurile apărute pe curbele ATD pentru probele 1—4 (tabelul 2) se presupune că se pot asocia reacţiilor prezentate în tabelul 3.

Vîrful exotermic din jurul temperaturii de 180°C a fost asociat cu o degajare de O_2 absorbit şi apă existentă în probă (apă legată şi umiditate) şi cu reordonare a α- şi β-PbO_2.

La continuarea încălzirii peste 290°C (temperatura de descompunere a PbO_2), s-a obţinut un maxim endotermic în jurul temperaturii de 420°C (410, 430, 415 şi 420°C).

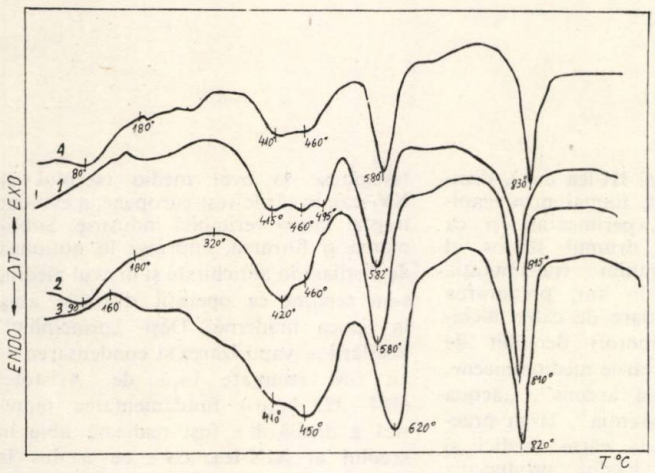


Fig. 3. Curbe ATD pentru masa activă a celor patru electrozi formaţi în electrolit acid sulfuric.

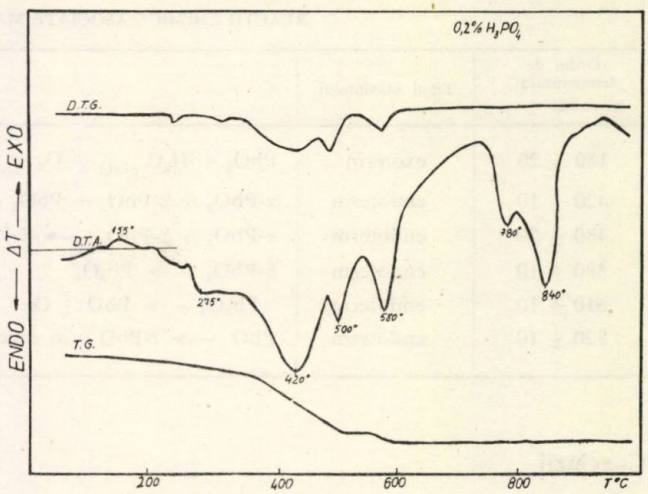


Fig. 4. Curbe ATD, DTG şi TG obţinute la descompunerea termică a masei active a electrozilor formaţi în electrolit mixt H_2SO_4/H_3PO_4.

Al treilea maxim endotermic a fost obţinut la temperatura de 480°C. Potrivit datelor din literatura de specialitate, produsul reacţiei este β-PbO_x.

Maximele endotermice din jurul temperaturilor de 580 şi 620°C corespund, respectiv, formării Pb_3O_4 şi PbO. La temperatură de 810±10°C apare un maxim endotermic care nu este asociat pe curba termogravimetrică cu nici o modificare în greutatea probei. Se face presupunerea că la această temperatură are loc o recristalizare a PbO.

Analiza termică diferenţială efectuată asupra materialului activ al electrozilor obţinuţi în urma procesului de formare în electrolit mixt de acid sulfuric şi fosforic a evidenţiat influenţa deosebită pe care o are acest adaos asupra mecanismului de descompunere termică (figura 5).

Pe curba ATD se evidenţiază un maxim exotermic în jurul temperaturii de 150°C şi vîrfuri endotermice la temperaturile de 275, 420, 500, 580, 780 şi 840°C.

Deşi forma curbelor ATD obţinute la descompunerea termică a materialului activ al electrozilor pozitivi formaţi în electrolit mixt H_2SO_4/H_3PO_4 se deosebeşte de cea a electrozilor obţinuţi în electrolit H_2SO_4, ceea ce deosebeşte esenţial cele două mecanisme de descompunere sînt vîrfurile endotermice din jurul temperaturilor de 275 şi 780°C care apar în prezenţa H_3PO_4.

Existenţa $PbHPO_4$ şi a fosfatului de Pb (IV) în masa activă a electrozilor pozitivi formaţi în prezenţa acidului fosforic a fost dovedită prin lucrările [13, 15, 17, 18].

Pentru fosfatul de plumb (IV) s-a propus compoziţia: 2 $PbO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2{,}5-3\ H_2O$. Luînd în consideraţie temperatura de descompunere a componenţilor din compoziţia fosfatului de Pb(IV) şi temperatura de descompunere a $PbHPO_4$, se face presupunerea că vîrfurile endotermice de la temperaturile de 275 şi 780°C se pot asocia, respectiv, cu descompunerea $PbHPO_4$ şi 2 $PbO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2{,}5-3\ H_2O$.

Tabelul 3

REACȚII CHIMICE ASOCIATE MAXIMELOR DE PE CURBELE ATD

Ordin de temperatură, °C	Tipul maximului	Ecuația propusă
180 ± 20	exoterm	$PbO_2 + H_2O_{legată} + O_2 \xrightarrow{absorbit}$ α-PbO_2 (ordonat) + β-PbO_2 (ordonat) + PbO_2 (amorf)
420 ± 10	endoterm	α-PbO_2 + β-PbO_2 + PbO_2 (amorf) ⟶ α-PbO_2 + β-PbO_2
480 ± 20	endoterm	α-PbO_2 + β-PbO_2 ⟶ β-PbO_x + o mică cantitate de α-PbO_x și Pb_3O_4
580 ± 10	endoterm	β-PbO_x ⟶ Pb_3O_4
610 ± 10	endoterm	Pb_3O_4 ⟶ PbO + O_2
820 ± 10	endoterm	PbO ⟶ *t*-PbO + o mică cantitate de *o*-PbO

Concluzii

1. Analiza termică a materialului activ al electrozilor pozitivi ai bateriei $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ se consideră ca fiind un instrument folositor în elucidarea proceselor termochimice care apar în timpul baleierii termice.

2. Pentru identificarea diferitelor procese și compuși care apar la încălzire, s-a comparat natura tranzițiilor termice ale masei active a electrozilor pozitivi cu cele ale unor probe de referință (α- și β-PbO_2 în stare pură).

3. Mecanismul descompunerii termice a masei active a electrozilor formați depinde de natura materialelor folosite inițial și de metoda de formare.

4. Acidul fosforic introdus în electrolitul de formare are o influență însemnată asupra mecanismului de descompunere termică.

Bibliografie

1. NEAGELE, K. D. și PLIETH, W. J., Electrochimica Acta, **25**, 1980 p. 241.
2. CARR, J. P. și HAMPSON, N. A., Chem. Revs, **72**, 1972, p. 679.
3. YARNELL, C. F. și WEEKS, M. C., J. Electrochem. Soc., nr. 1, 1979.
4. SIMON, A. C., CAULDER, S. M. și STEMMLE, J. T., J. Electrochem. Soc. Nr. 4. 1975.
5. CAULDER, S. M. și SIMON, A. C., J. Electrochem. Soc., nr. 12, 1974,
6. PAVLOV, D. și RUEVȘKI, S., J. Electrochem. Soc. rr. 7, 1979.
7. OTTO, E. M., J. Electrochem. Soc., **113**, 1966, p. 525
8. MANOIM, G. J., NOVODERESKKIN, V. V., DASOYAN M. A. și KRUGLOVA I. A., Kim Istochni Kam. Toka, **7**, 1972, p. 22
9. PAVLOV, D. și RUEVSKI, S. J. Electrochem. Soc. nr. 7, 1979, p. 1100
10. ANGSTADT, R. T., VENTUNO, C. V., RUETSCHI, P., J. Electrochem. Soc. 109, 1962, p. 177
11. KORDES, D., Chem. Ing. Tech. **38**,, 1966, p. 638
12. THIBEAU, R. J., BROWN, C. W., GOLDFARB, A. Z. și HEIDERSBACH, J. Electrochem. Soc. nr. 1, 1980
13. MATEESCU, A. G., DOBOȘ, C. și COMĂNESCU, E., Rev. chim. nr. 2, 1981, p. 185
14. MATEESCU, A. G., VIȘAN, T., Rev. Chim. nr. 7, 1980, p. 659
15. NESS, P., Electrochimica Acta, **12**, 1967, p. 161
16. WHITE, W. B. și ROY, R., J. Am. Ceram. Soc. **47**, 1964, p. 242
17. MATEESCU, A. G. și STERNBERG, S., Rev. Chim. nr. 3, 1982. p. 243.
18. BULLOCK, K. R., J. Electrochem. Soc. 126, nr. 11, 1979, p. 1848,

Intrat în redacție: 23.VI.1982

recenzii

H. W. PRINZLER. Summa destillationis. **Totul despre distilare.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983, 308 p.

Într-un stil concis, antrenant, presărat cu citate pitorești, cu desene interesante și cu simboluri alchimice reproduse din documente vechi, cititorului îi sînt înfățișate aplicațiile distilării timp de peste două milenii, începînd din negura vremurilor, necuprinsă în documentare, și pînă în zilele noastre, cînd industria modernă nu ar putea fi concepută fără distilare, chiar dacă ne-am opri numai la prelucrarea țițeiului și petrochimie. Consemnată întîi în Alexandria din antichitate (secolul al III-lea e.n.), distilarea a evoluat lent, numai prin empirism, ca tehnică experimentală și ca aparatură, urmînd drumul sinuos al priorităților momentului: transmutația metalelor ordinare în aur, prepararea substanțelor mirositoare de către alchimiștii arabi — promotori deosebit de activi ai distilării în țările mediteraneene, obținerea de „acqua ardens", „acqua vitae" și „quinta essentia", larga practicare a distilării de către medici și farmaciști în evul mediu, producerea de băuturi alcoolice tari prin distilarea vinului, a berei și a altor lichide fermentate alcoolic, care, inițiată la nivel meșteșugăresc în evul mediu (secolul al XV-lea), în țările vest-europene, a evoluat treptat într-o veritabilă industrie. Sublimarea și filtrarea, cuprinse în noțiunea de distilare în antichitate și în evul mediu, s-au separat ca operații distincte abia în epoca modernă. Deși „principiile" distilării — vaporizarea și condensarea — au fost enunțate încă de Aristotel (384—322 î.e.n.), fundamentarea teoretică a distilării a fost realizată abia în secolul al XIX-lea, ceea ce a dus la practicarea ei științifică în imense instalații industriale.

M. GHERMAN

CONSTANTIN CALISTRU
CORNELIA LEONTE
STELIAN PETRESCU

Cercetarea echilibrului procesului de obținere a sulfatului de potasiu din soluții reziduale de sulfat de amoniu

C.Z. 541.123.2:661.832.532

Se prezintă cercetarea echilibrului lichid — solid în procesul de obținere a sulfatului de potasiu din soluții reziduale de sulfat de amoniu, pentru un interval mare de valori ale compoziției inițiale a soluției de sulfat de amoniu și a raportului $m^0_{KCl}/m^0_{[]}$. Sînt cuprinse în acest fel, toate valorile pe care le pot lua acești parametri în instalațiile industriale. Prin generalizarea datelor, se pot obține imediat fie valorile gradului teoretic de transformare a potasiului pentru condiții de lucru date, fie mărimea parametrilor pentru realizarea valorilor maxime ale gradului de transformare a potasiului.

The liquid-solid equilibrium in the process of potassium sulphate manufacturing from residual ammonium sulphate solutions was investigated for a wide range of values of the ammonium sulphate initial composition and of the ratio $m^0_{KCl}/m^0_{[]}$. Thus, all the possible values of these parameters in industrial plants are discussed. By generalizing these data, either the values of the theoretical degree of potassium transformation for given working conditions, or the values of the parameters for achieving the maximum values of potassium transformation degree can be readily obtained.

В работе изложено исследование равновесия жидкость-твердое тело в процессе получения сернокислого калия из сточных растворов серно-кислого аммония, для большого интервала значений начального состава раствора сернокислого аммония и соотношения $м^0_{KC}/м^0_{[]}$. Таким образом, охвачены все значения которые могут принять эти параметры в промышленных установках. Обобщением данных можно сразу получить либо значение теоретической степени превращения калия при заданных рабочих условиях, либо величину параметров для достижения максимального значения степени превращения калия.

După cum este cunoscut, sulfatul de potasiu este un îngrășămînt de potasiu fără clor, foarte necesar în agricultură, deoarece ridică calitatea produselor agricole și, în același timp, conține și sulful, care este un element nutritiv esențial. Toate aceste proprietăți determină creșterea continuă a cantităților de sulfat de potasiu fabricat în lume [7].

La scară industrială, sulfatul de potasiu se poate obține prin următoarele metode:

— dizolvarea minereurilor ce conțin K_2SO_4 și cristalizarea acestuia;

— tratarea minereurilor care conțin sulfați cu KCl, pentru transformarea sulfaților în K_2SO_4 prin dublu schimb;

— tratarea clorurii de potasiu cu acid sulfuric [7].

În vederea valorificării soluțiilor reziduale de sulfat de amoniu rezultate la fabricarea caprolactamei, se propune o nouă metodă de obținere a sulfatului de potasiu, care constă în tratarea acestor soluții cu clorură de potasiu, pentru transformarea prin dublu schimb a sulfatului de amoniu în sulfat de potasiu.

În această lucrare se studiază echilibrul lichid-solid al acestui proces. Cercetarea echilibrului procesului de obținere a sulfatului de potasiu pe această cale, respectiv cunoașterea mărimilor care caracterizează starea de echilibru, prezintă o deosebită importanță pentru conducerea procesului industrial, deoarece permite stabilirea condițiilor necesare obținerii valorilor maxime pentru gradul teoretic de transformare a potasiului, unul dintre indicatorii principali ai eficienței economice a liniei de fabricare a sulfatului de potasiu [1, 2, 7].

Prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, prof. dr. ing. CORNELIA LEONTE și ing. STELIAN PETRESCU, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

1. Metoda utilizată pentru calculul echilibrului procesului de obținere a sulfatului de potasiu din soluții reziduale de sulfat de amoniu

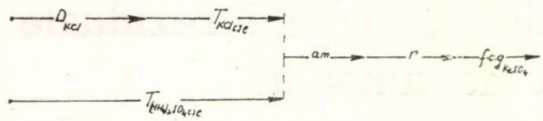


Fig. 1. Schema structurii procesului.

Obținerea sulfatului de potasiu din soluții reziduale de sulfat de amoniu cu clorură de potasiu (solidă) face parte din categoria proceselor tip dizolvare — reacție — formare și creștere de germeni.

Ecuația caracteristică a acestui proces de obținere a sulfatului de potasiu poate fi scrisă sub forma:

$$\left[(NH_4)_2SO_4 + H_2O + A_1''\right]_l + \left[KCl + A_2''\right]_s \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \left[K_2SO_4\right]_s + \left[(NH_4)_2SO_4 + KCl + NH_4Cl + \right.$$
$$\left. + K_2SO_4 + H_2O + A_1'' + A_2''\right)_l \qquad (1)$$

În proces au loc următoarele procese elementare de transformare:

$$KCl_{[]s} \rightleftarrows KCl_{[]l} \qquad (2)$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KCl \rightleftarrows K_2SO_4 + 2NH_4Cl \qquad (3)$$

$$K_2SO_{4[]l} \rightleftarrows K_2SO_{4[]s} \qquad (4)$$

Mecanismul macrocinetic al procesului poate fi redat prin schema de structură dată în figura 1 [1]. Pentru calculul echilibrului *l—s* al acestui proces, s-a neglijat prezența impurităților existente în soluția de sulfat de amoniu, care sînt în cantități mici, considerîndu-se sistemul ca fiind format din patru săruri [KCl, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, NH_4Cl] și apă, ce implică reacția de dublu schimb (3).

În scopul construcției diagramei de calcul (fig. 2) s-au utilizat datele de echilibru *l—s* la temperatura de 25°C și presiunea, $p = 1$ atm, obținute de Hill și Loucks [3], pentru sistemul cuaternar; iar pentru sistemele ternare și sistemul binar $K_2SO_4 - H_2O$ datele din literatură [5, 6].

S-au elaborat apoi ecuațiile de bilanț (5) și (6), și prin intermediul acestora și al relațiilor de definiție (8) și (9), s-a calculat gradul teoretic de transformare a potasiului:

$$n^0_{K_2Cl_2} + n^0_{(NH_4)_2SO_4} + n^0_{H_2O} = n_{SA}\left[X_{(Cl^-)_2} + X_{SO_4^{2-}} + \right.$$
$$\left. + X_{(K+)_2} + X_{(NH_4^+)_2} + \dot{X}_{H_2O}\right] \qquad (5)$$

sau:

$$X^0_{(Cl^-)_2} + X^0_{SO_4^{2-}} + X^0_{(NH_4)_2^+} + X^0_{(K+)_2} + X^0_{H_2O} =$$
$$= \frac{n_{K_2SO_4}}{n^0_{SA}} + \frac{n_{SA}}{n^0_{SA}}\left[X_{(Cl^-)_2} + X_{SO_4^{2-}} + X_{(NH_4^+)_2} + \right.$$
$$\left. + X_{(K+)_2} + \dot{X}_{H_2O}\right] \qquad (6)$$

De aici, bilanțul pe componente poate fi calculat astfel:

$$n^0_{(Cl^-)_2} = n^0_{K_2Cl_2} = n^0_{SA} \cdot X^0_{(Cl^-)_2} = n_{SA} \cdot X_{(Cl^-)_2} =$$
$$= n_{(Cl^-)_2[]l}$$
$$n^0_{SO_4^{2-}} = n^0_{(NH_4)_2SO_4} = n^0_{SA} \cdot X^0_{SO_4^{2-}} = n_{K_2SO_4} + n_{SA} \cdot X_{SO_4^{2-}} =$$
$$= n_{SO_4^{2-}[]s} + n_{SO_4^{2-}[]l}$$
$$n^0_{(K+)_2} = n^0_{K_2Cl_2} = n^0_{SA} \cdot X^0_{(K+)_2} = n_{K_2SO_4} + n_{SA} \cdot$$
$$\cdot X_{(K+)_2} = n_{(K+)_2[]s} + n_{(K+)_2[]l} \qquad (7)$$
$$n^0_{(NH_4^+)_2[]l} = n^0_{(NH_4)_2SO_4} = n^0_{SA} \cdot X_{(NH_4^+)_2} = n_{SA} \cdot$$
$$\cdot X_{(NH_4^+)_2} = n_{(NH_4^+)_2[]l}$$
$$n^0_{H_2O} = n^0_{SA} \cdot \dot{X}^0_{H_2O} = n_{SA} \cdot \dot{X}_{H_2O} = n_{H_2O[]l}$$

Gradul de transformare a potasiului poate fi calculat cu relațiile:

$$\eta_{K_2Cl_2} = \frac{n^0_{K_2Cl_2[]l} - n_{K_2Cl_2[]l}}{n^0_{K_2Cl_2[]l}} = \frac{n_{K_2SO_4[]s}}{n^0_{K_2Cl_2[]l}} \qquad (8)$$

sau:

$$\eta_{(K_2Cl_2)} = \frac{n^0_{(K+)_2[]l} - n_{(K+)_2[]l}}{n^0_{(K+)_2[]l}} = \frac{n_{(Cl^-)_2[]l} - n_{(K+)_2[]l}}{n_{(Cl^-)_2[]l}} =$$

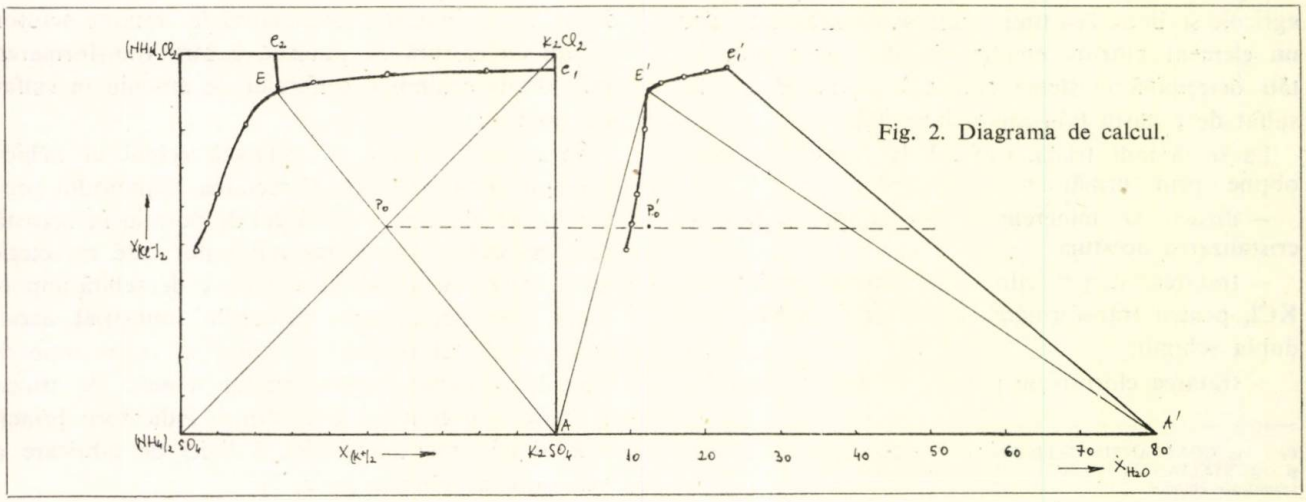


Fig. 2. Diagrama de calcul.

Tabelul 1

VARIAȚIA GRADULUI DE TRANSFORMARE A POTASIULUI CU $X^0_{(K^+)_2}$

$X^0_{(K^+)_2}$	0,3373	0,3562	0,3730	0,4000	0,4300	0,4600	0,5000	0,5500	0,6000
$\dot{X}^0_{H_2O}$	6,6000	6,6700	6,7200	6,9700	7,1300	7,3000	7,4800	9,0000	9,5800
$\eta_{(K^+)_2}$	0,9120	0,8851	0,8699	0,8511	0,8327	0,8147	0,7822	0,7095	0,5918

$$= 1 - \frac{n_{SA} \cdot X_{(K^+)_2}}{n_{SA} \cdot X_{(Cl^-)_2}} = 1 - \frac{X_{(K^+)_2}}{X_{(Cl^-)_2}} \qquad (9)$$

Prin intermediul diagramei de calcul și al ecuațiilor algebrice de bilanț, s-a cercetat, pentru presiunea și temperatura considerată, influența compoziției inițiale a soluției de sulfat de amoniu și a compoziției inițiale a sistemului asupra gradului teoretic de transformare a potasiului. Compoziția inițială a sistemului s-a exprimat prin intermediul mărimilor:

$$\begin{cases} X^0_{(K^+)_2} = \dfrac{n^0_{K_2Cl_2[]_l}}{n^0_{SA}} \\ \dot{X}^0_{H_2O} = \dfrac{n^0_{H_2O}}{n^0_{SA}} \end{cases} \qquad (10)$$

și, respectiv:

$$\begin{cases} X^0_{(K^+)_2} = \dfrac{n^0_{K_2Cl_2[]_l}}{n^0_{(NH_4)_2SO_4[]_l}} \\ R = \dfrac{m^0_{K_2Cl_2}}{m^0_{[]_l}} \end{cases} \qquad (11)$$

Mărimile $\dot{X}_{(K^+)_2}$, $\dot{X}_{H_2O}$ și R reprezintă, corespunzător, gradul de saturare cu KCl, gradul de diluare a soluției inițiale și norma teoretică de consum al clorurii de potasiu.

2. Rezultate obținute

S-a calculat gradul de transformare teoretic a potasiului pentru valori ale lui $X^0_{(K^+)_2}$ cuprinse în intervalul 0,3373—0,6 și $\dot{X}^0_{H_2O}$ — minim pentru fiecare valoare a lui $X^0_{(K^+)_2}$ considerată. Valorile obținute pentru $\eta_{(K^+)_2}$ sînt redate în tabelul 1.

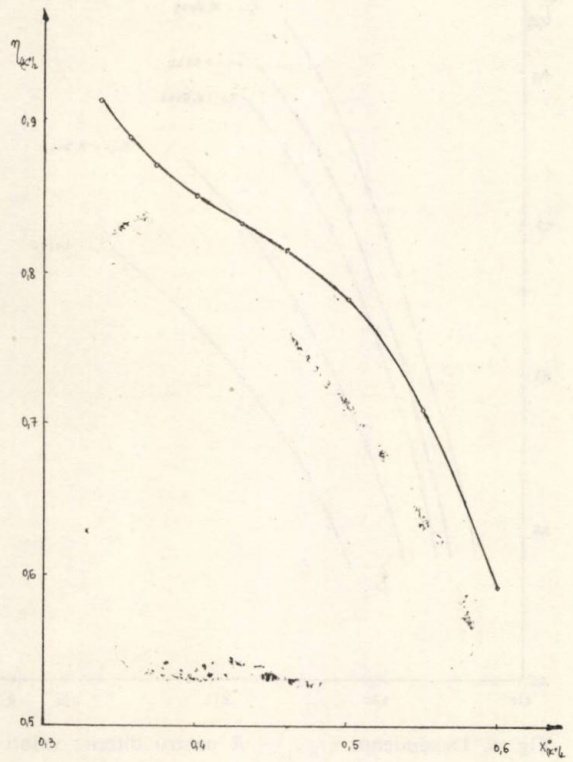


Fig. 3. Diagrama $\eta_{(K^+)_2} - X^0_{(K^+)_2}$.

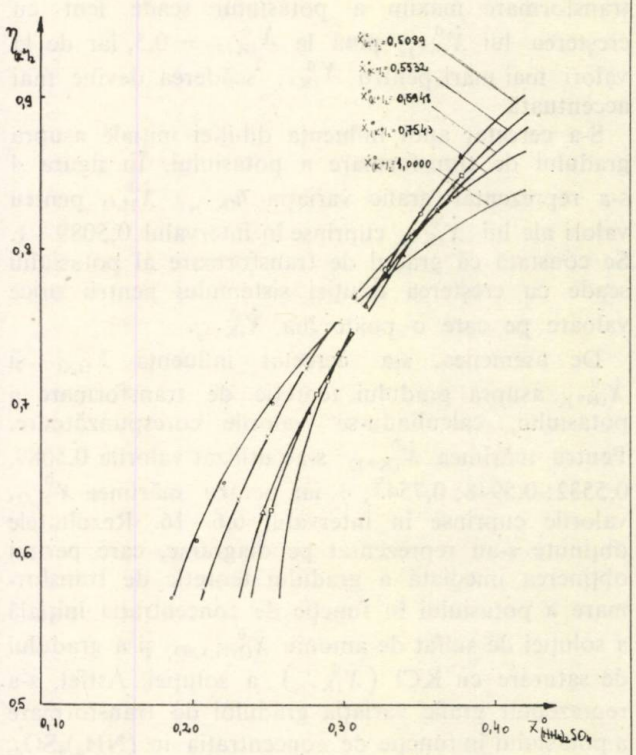


Fig. 4. Dependența $\eta_{(K^+)_2} - \dot{X}^0_{(H_2O)}$ pentru diferite valori ale $\dot{X}^0_{(K^+)_2}$.

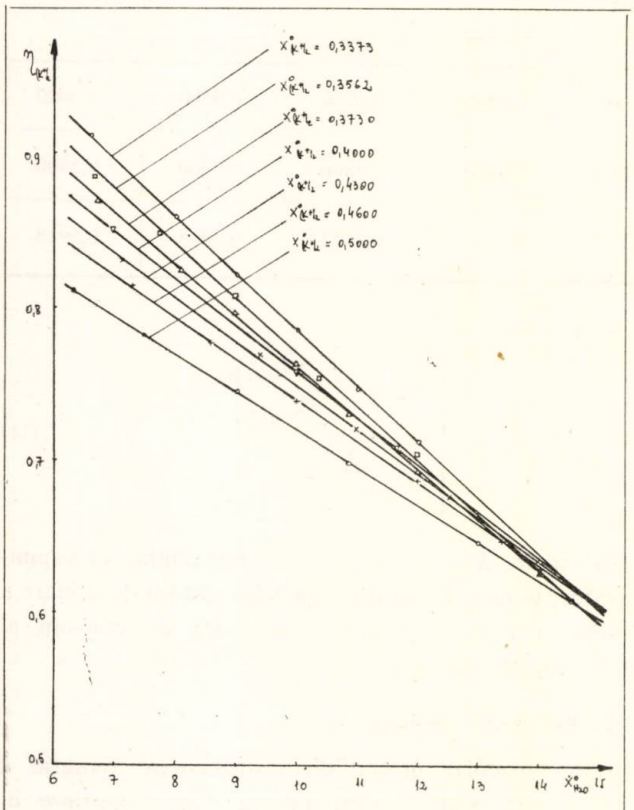


Fig. 5. Dependența $\eta_{(K+)_2} - X^0_{(NH_4)_2SO_4[\ ]}$ pentru diferite valori ale raportului $X^0_{(K+)_2}$.

În figura 3 s-a reprezentat grafic variația $\eta_{(K+)_2} - X^0_{(K+)_2}$. Din grafic se observă că gradul teoretic de transformare maxim a potasiului scade lent cu creșterea lui $\dot{X}^0_{(K+)_2}$ pînă la $X^0_{(K+)_2} = 0{,}5$, iar de la valori mai mari pentru $X^0_{(K+)_2}$ scăderea devine mai accentuată.

S-a cercetat apoi influența diluției inițiale asupra gradului de transformare a potasiului. În figura 4 s-a reprezentat grafic variația $\eta_{(K+)_2} - \dot{X}^0_{H_2O}$ pentru valori ale lui $\dot{X}^0_{(K+)_2}$ cuprinse în intervalul 0,5089—1. Se constată că gradul de transformare al potasiului scade cu creșterea diluției sistemului pentru orice valoare pe care o poate lua $\dot{X}^0_{(K+)_2}$.

De asemenea, s-a cercetat influența $\dot{X}^0_{H_2O}$ și $\dot{X}^0_{(K+)_2}$ asupra gradului teoretic de transformare a potasiului, calculîndu-se valorile corespunzătoare. Pentru mărimea $\dot{X}^0_{(K+)_2}$ s-au utilizat valorile 0,5089, 0,5532; 0,5948; 0,7543; 1, iar pentru mărimea $\dot{X}^0_{H_2O}$, valorile cuprinse în intervalul 6,6—16. Rezultatele obținute s-au reprezentat pe diagrame, care permit obținerea imediată a gradului teoretic de transformare a potasiului în funcție de concentrația inițială a soluției de sulfat de amoniu $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$ și a gradului de saturare cu KCl $(\dot{X}^0_{(K+)_2})$ a soluției. Astfel, s-a reprezentat grafic variația gradului de transformare a potasiului în funcție de concentrația în $(NH_4)_2SO_4$, exprimată în fracții de masă pentru anumite valori ale raportului $\dot{X}^0_{(K+)_2}$. În figura 5 sînt reprezentate aceste dependențe.

Utilizînd diagramele prezentate, se pot obține ușor valorile gradului teoretic de transformare a potasiului și, pe această bază, se poate întocmi bilanțul teoretic, numai cu ajutorul datelor de control curent al fabricației. Astfel din figurile 4 și 5, se constată că la creșterea gradului de diluare, respectiv de scădere a concentrației în $(NH_4)_2SO_4$ din soluția inițială de sulfat de amoniu, gradul teoretic de transformare a potasiului scade puternic pentru orice valoare a raportului $\dot{X}^0_{(K+)_2}$, respectiv $X^0_{(K+)_2}$.

În figura 6 s-a reprezentat variația gradului teoretic de transformare a potasiului în funcție de raportul R pentru următoarele valori date lui $\dot{X}^0_{(K+)_2}$ 0,5089; 0,5532; 0,7543; 1,0000. Se constată din diagramă că gradul teoretic de transformare a potasiului crește cu creșterea lui R, respectiv cu creșterea cantității de clorură de potasiu necesară, raportată la 1 kg soluție inițială de sulfat de potasiu, pentru orice valoare dată lui $\dot{X}^0_{(K+)_2}$ din intervalul considerat.

În scopul calculării raportului R, respectiv a cantității de clorură de potasiu necesară în procesul de fabricare a K_2SO_4 din soluții reziduale de sulfat de amoniu, pentru un anumit grad de transformare a potasiului și pentru o soluție de sulfat de amoniu cu o anumită concentrație $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$, se poate utiliza diagrama din figura 6.

Generalizarea datelor obținute arată că în procesul de obținere a sulfatului de potasiu prin metoda indicată, există o strînsă corelare între mărimile care caracterizează echilibrul și că nu se pot indica valori general valabile ale acestor mărimi. Ele trebuie stabi-

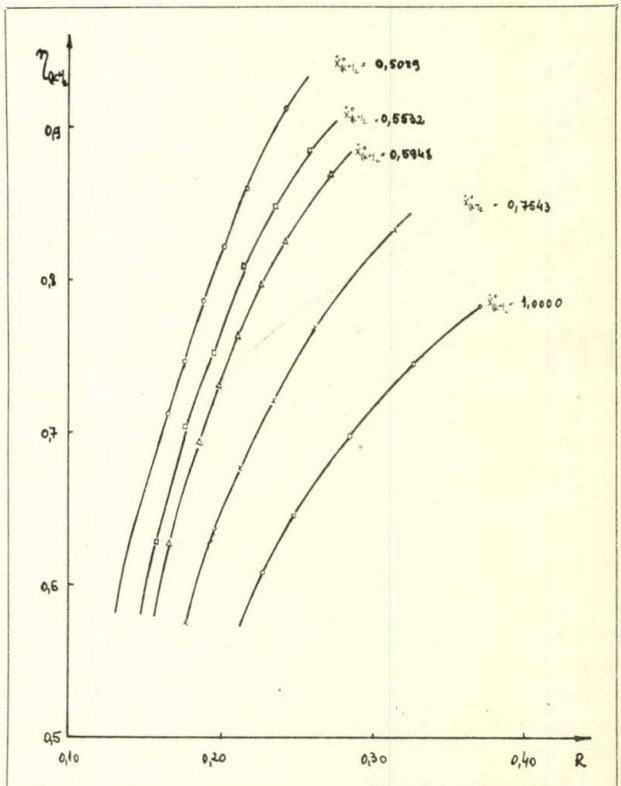


Fig. 6. Dependența $\eta_{(K+)_2} - R$ pentru diferite valori ale raportului $\dot{X}^0_{(K+)_2}$.

lite în condiţiile concrete ale fiecărei instalaţii, în funcţie de compoziţia soluţiilor de sulfat de amoniu utilizate. Cercetările arată, de asemenea, că în instalaţiile de sulfat de potasiu trebuie să se lucreze cu valori ridicate pentru $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$ şi cu valori cît mai mici pentru $\bar{X}^0_{(K+)_2}$, în scopul obţinerii unor randamente ridicate. În acelaşi timp, se arată că un control riguros al compoziţiei iniţiale a soluţiilor de sulfat de amoniu reprezintă condiţia esenţială pentru conducerea procesului.

3. Concluzii

1. S-a cercetat echilibrul lichid—solid, în procesul de obţinere a sulfatului de potasiu din soluţii reziduale de sulfat de amoniu, pe un interval mare de valori ale compoziţiei soluţiei de sulfat de amoniu şi ale compoziţiei sistemului.

2. Utilizînd metoda grafică, specifică sistemului, s-a calculat gradul de transformare a potasiului la diferite valori pentru $X^0_{(K+)_2}$, $\dot{X}^0_{H_2O}$, $\dot{X}^0_{(K+)_2}$, $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$ şi R.

3. Datele obţinute s-au reprezentat sub formă de diagrame care evidenţiază influenţa compoziţiei chimice a soluţiei iniţiale de sulfat de amoniu şi a sistemului asupra gradului de transformare a potasiului.

4. S-a stabilit sistemul ecuaţiilor de bilanţ teoretic de masă pentru procesul de obţinere a sulfatului de potasiu din soluţia de sulfat de amoniu.

5. Diagramele şi relaţiile prezentate permit detaşarea condiţiilor pentru obţinerea celor mai mari valori ale gradului teoretic de transformare a potasiului şi, în acelaşi timp, pot fi utilizate pentru verificarea modului în care este condus procesul industrial.

Notaţii

n_{SA} — număr de moli săruri anhidre
n_{Ai} — număr de moli component Ai
$\bar{X}_{Ai}$ — fracţia masică a componentului Ai
$X^{-(+)}_{Ai}$ — fracţia molară ionică a ionului $Ai^{-(+)}$
η_i — grad de transformare
l, s — lichid, solid
0 — stare iniţială
[] — simbolul fazei.

Bibliografie

1. CALISTRU, C. şi LEONTE, C. Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
2. FILIPESCU, L. şi PINCOVSCHI, E. Echilibrul solid–lichid, Ed. tehnică, Bucureşti, 1980.
3. ZDANOVSKII, A. B., LEAHOVSKAIA, E. I. şi SLEIMOVICI, R. E. Spravocinic pa rastvorimosti solevii sistem, II, Goshimizdat, Leningrad, 1954.
4. IOVI, A. Tehnologia îngrăşămintelor minerale, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977.
5. LURIE, JU. Handbook of Analytical Chemistry, Mir Publishers Moscow, 1975.
6. ZDANOVSKII, A. B., LEAHOVSKAIA, E. I. şi SLEIMOVICI, R. E. Spravocinik experimentalnih dannih po rastvorimosti vodno-solevih sistem, I, Gasudarstvennoe naucino-tehniceskoe izdatelstvo himiceskoi literaturi, Leningrad, 1953.
7. CALISTRU, C. şi LEONTE, C. Tehnologia îngrăşămintelor minerale Litografia Inst. politehnic — Iaşi, 1980.

Intrat în redacţie: 9.I.1982

recenzii

H. W. PRINZLER. Pyrobolia — Von griechischem Feuer, Schießpulver und Salpeter. **Pyrobolia — despre focul grecesc, praful de puşcă şi salpetru.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981, 292 pag.

Bazîndu-se pe o documentare bogată, analizată şi preluată critic, arătînd că inexistenţa sau distrugerea unor surse documentare primare nu a permis elucidarea condiţiilor şi a conţinutului anumitor descoperiri, autorul expune într-o interesantă viziune originală cunoştinţele pertinente privind focul ca mijloc de luptă al anticilor, focul grecesc, praful de puşcă şi armele de foc — tema majoră a cărţii —, focurile de artificii şi salpetrul, subliniind că aceste descoperiri au avut repercusiuni determinante asupra întregii vieţi sociale din mileniile trecute, nu numai în domeniul militar, şi că ele trebuie privite ca rod al unui îndelungat proces evolutiv întreţinut de progresele empirismului şi de munca îndîrjită, din antichitate şi pînă în epoca istoriei moderne, a multor generaţii de „anonimi", nu numai a personalităţilor marcante citate în carte, între care şi Apolodor din Damasc. Cunoscînd mai bine imensele rele pricinuite omenirii de aplicaţiile destructive ale acestor descoperiri — războaie, distrugeri — rezultă ca singură alternativă ce se impune categoric aplicarea cuceririlor ştiinţei şi tehnicii numai în scopuri constructive, paşnice, spre binele întregii omeniri. Nivelul accesibil oricărui cititor, stilul cursiv, citate din vechi documente, figuri, prezentarea grafică unitară, atrăgătoare, fac lectura agreabilă, captivantă. Cartea a apărut cu prilejul aniversării a 500 de ani a „oraşului cărţii", Leipzig.

M. GHERMAN

MIHAI BELCU
ALEXANDRU ISOPESCU
EUGEN PINCOVSCHI

Optimizarea reactoarelor adiabatice pentru procese catalitice eterogene.

III. Optimizarea parametrilor caracteristici reactoarelor cu dublă cataliză

CZ. 66.097.1

S-a stabilit un algoritm de optimizare a reactoarelor cu dublă cataliză. Prin utilizarea unei metode avînd la bază derivarea numerică, s-au determinat parametrii de funcționare optimă pentru un reactor de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid, în mai multe variante, punîndu-se în evidență influența conversiei finale și a randamentului de absorbție intermediară.

An optimizing algorithm for the double catalysis reactors was set up. Using a method based on the numerical derivation, the optimum working parameters of a reactor for the SO_2 oxidation was determined; choosing various pathways, the influence of the final conversion and of the intermediate absorption yield was emphasized.

Установлен алгоритм оптимизации реакторов двойного катализа. С помощью метода, основанного на численном производном были определень параметры оптимальной работы реактора окисления двуокиси серы в трехокись, в нескольких вариантах. Выявлено влияние конечной конверсии и выхода промежуточной абсорбции.

Reactoarele cu dublă cataliză constituie soluția constructivă cea mai adecvată pentru instalațiile de acid sulfuric, deoarece conferă posibilitatea realizării unor conversii ridicate a bioxidului de sulf, ca urmare a creșterii raportului oxigen/bioxid de sulf după treapta de absorbție intermediară a trioxidului de sulf.

Stratul de catalizator care urmează după absorbția intermediară a trioxidului de sulf (considerînd că după absorbție concentrația acestuia este apropiată de zero), apare, în primă aproximație, ca o unitate independentă în raport cu straturile de catalizator premergătoare absorbției trioxidului de sulf. În realitate, stratul postabsorbție și straturile anteabsorbție trebuie considerate ca două subsisteme ale reactorului (sistemului), cărora li se poate aplica algoritmul de optimizare prezentat în lucrarea anterioară [1].

În acest caz, timpii de contact optimi (minimi) rezultă ca funcții de temperatură de intrare a gazelor în stratul al doilea de catalizator*, calculul de optimizare reducîndu-se, astfel, la aflarea minimului sumei timpilor de contact al celor două subsisteme, optimizate separat în raport cu temperatura de intrare în stratul al doilea. Suma timpilor de contact fiind funcție de o singură variabilă, problema se simplifică apreciabil.

În figura 1 este prezentat algoritmul de calcul pentru un reactor catalitic cu patru straturi, cu etapa de absorbție intermediară după stratul al treilea.

Optimizarea primului subsistem (pînă la absorbția intermediară) constă în determinarea „drumului optim" [1], format din succesiunea proceselor din primele trei straturi și din răcitoarele intermediare, aducerea la optim făcîndu-se în ordinea fluxului de materiale.

Condițiile de optimizare pentru straturile de catalizator sînt de forma:

$$\frac{d\tau_n}{dT_{ni}} = 0 \qquad (1)$$

iar pentru procesul de răcire dintre straturile 2 și 3 condiția de optimizare este de forma:

$$r_{2f} = r_{3i} \qquad (2)$$

Determinarea temperaturii optime de intrare în stratul 3 de catalizator se face cu un algoritm de căutare pas cu pas.

* Pentru primul strat condiția de optim a fost înlocuită cu restricția tehnologică prin care se încadrează temperaturile la extremele stratului între temperatura de aprindere și limita de rezistență termică a catalizatorului.

Nota a II-a a apărut în Rev. Chimie **34**, nr. 2, 1983, p. 131.

Ing. MIHAI BELCU, ing. ALEXANDRU ISOPESCU și prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.

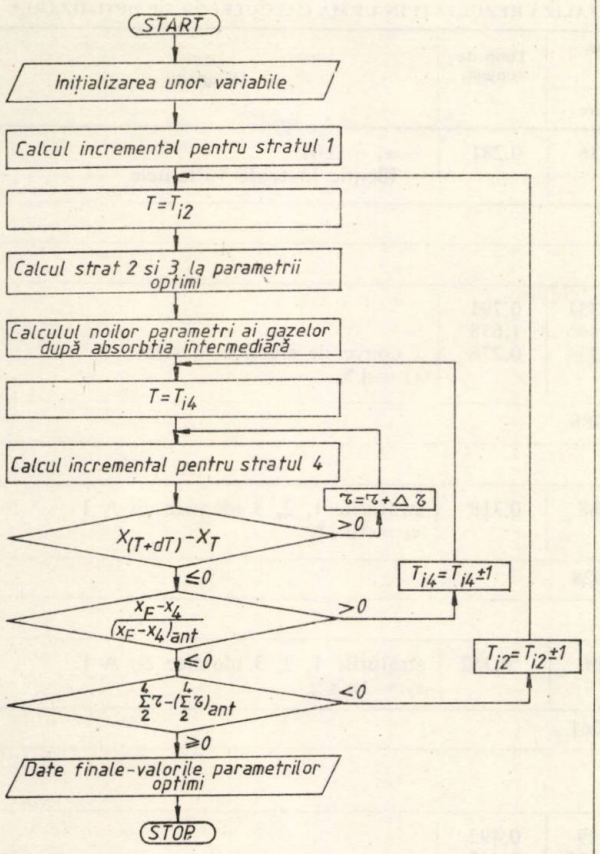


Fig. 1. Schema de principiu a programului de optimizare a proiectării reactoarelor cu absorbție intermediară.

Pentru al doilea subsistem (corespunzînd stratului al patrulea de catalizator) s-a variat temperatura de intrare, cu pasul de 1°C, pînă cînd la oprirea calculelor prin incremente, în baza îndeplinirii condiției (1) valoarea conversiei globale pe reactor a fost cea mai apropiată, dar imediat superioară conversiei finale impuse. Calculele pentru întregul reactor au fost reluate variind cu pași de cîte 1°C temperatura de intrare în stratul al doilea, pînă cînd suma timpilor de contact pe întregul reactor a atins valoarea minimă.

La elaborarea programului a fost utilizată ecuația clasică a lui Boreskov [2], scrisă sub forma:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{3{,}7 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{21\,600}{RT}}}{a} \left[(b - 0{,}5\,ax) \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0{,}8} - \frac{1}{K_p^2} \left(\frac{x}{1-x} \right)^{1{,}2} \frac{273}{T} \right] \quad (3)$$

În calcul nu a fost introdus factorul de eficiență al catalizatorului, acesta depinzînd de mărimea, forma și structura granulelor de catalizator din straturile respective.

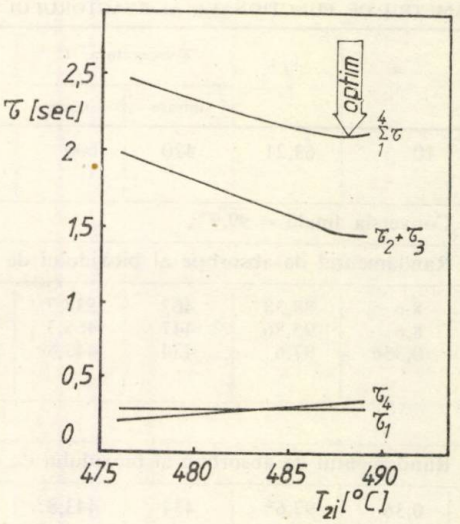


Fig. 2. Variația timpilor de contact în regim optim a subsistemelor în funcție de temperatura de intrare în stratul 2(x_f = 99,8%, η_{1bs} = 99,5%).

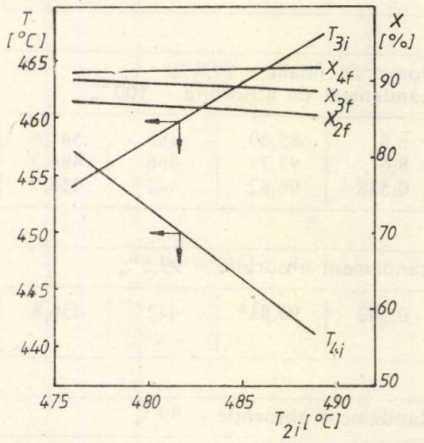


Fig. 3. Variația parametrilor caracteristici subsistemelor aduse la optim, în funcție de temperatura de intrare în stratul 2 (x_f = 99,8%, η_{1bs} = 99,5%).

Calculele au fost efectuate impunîndu-se pentru conversia finală valorile de 99,9;99,8 și 99,7%. Pentru fiecare conversie finală s-au considerat succesiv următoarele randamente ale procesului de absorbție intermediară a trioxidului de sulf: 100; 99,5 și 99%. Pentru a urmări variația parametrilor în procesul de căutare a optimului, în figurile 2 și 3 se reprezintă valorile timpilor de contact și, respectiv, ale parametrilor caracteristici straturilor 3 și 4, pe măsura apropierii de optim. Se constată că în procesul de căutare a optimului absolut prin însumarea subsistemelor aduse simultan la optim pe măsura variației temperaturii de intrare în stratul doi are loc un proces de reducere a încărcării straturilor din componența primului subsistem concomitent cu încărcarea stratului patru, constituind cel de-al doilea subsistem. De remarcat că în timp ce variația conversiilor finale este relativ

Tabelul 1

PARAMETRII DE FUNCȚIONARE AI REACTORULUI CU DUBLĂ CATALIZĂ REZULTAȚI ÎN URMA CALCULELOR DE OPTIMIZARE*

Nr. crt.	a, %	x_f, %	Temperatura, °C		Viteza de reacție $\Delta x \cdot s^{-1}$		Timp de contact, s	Observații
			intrare	ieșire	intrare	ieșire		
1	10	63,21	420	600	10,308	1,336	0,281	— $x_i = 0{,}01$ — identic în toate variantele
A	Conversia finală = 99,9%							
A I.	Randamentul de absorbție al bioxidului de sulf 100%							
2	8,6	88,38	467	538,7	0,414	0,0731	0,791	
3	8,6	95,86	447	465,3	0,0744	0,0146	1,638	
4	0,356	97,6	434	443,8	275,5	0,0734	0,276	x conversie efectivă în strat $x_i = 1\%$
				$\Sigma\tau = 2{,}986$				
A II.	Randamentul de absorbție al bioxidului de sulf 99,5%							
4	0,36	97,6*	434	443,8	35,01	0,068	0,318	straturile 1, 2, 3 identice cu A I $x_i = 10{,}4\%$
				$\Sigma\tau = 3{,}028$				
A III.	Randamentul de absorbție = 99%							
4	0,364	92,6*	433	442,8	17,807	0,06	0,352	straturile 1, 2, 3 identice cu A I $x_i = 18{,}8\%$
				$\Sigma\tau = 3{,}061$				
B.	Conversia finală = 99,8%							
B I.	Randament de absorbție = 100%							
2	8,6	85,49	488	542,6	0,602	0,129	0,492	
3	8,6	93,74	466	486,2	0,131	0,0327	0,962	
4	0,538	96,82	442	456,7	216,4	0,085	0,313	$x_i = 1\%$
				$\Sigma\tau = 2{,}048$				
B II.	Randament absorbție = 99,5%							
4	0,542	96,81*	442	456,8	40,45	0,082	0,344	straturile 1, 2, 3 identice cu B I $x_i = 7\%$
				$\Sigma\tau = 2{,}079$				
B III.	Randament absorbție = 99%							
4	0,546	96,82*	442	456,8	21,67	0,076	0,369	straturile 1, 2, 3, identice cu B I $x_i = 13\%$
				$\Sigma\tau = 2{,}104$				
C.	Conversia finală = 99,7							
C I.	Randament de absorbție = 100%							
2	8,6	82,9	505	553,3	0,798	0,203	0,331	
3	8,6	91,47	482	503	0,205	0,0613	0,611	
4	0,734	96,5*	441	461	160,6	0,078	0,392	$x_i = 1\%$
				$\Sigma\tau = 1{,}615$				
C II.	Randament de absorbție = 99,5%							
2	8,6	82,59	507	554	0,824	0,213	0,316	
3	8,6	91,15	484	505	0,217	0,066	0,576	
4	0,718	96,6	438	458,9	36,91	0,062	0,456	$x_i = 4{,}9\%$
				$\Sigma\tau = {}^{1}{,}629$				
C III.	Randament de absorbție = 99%							
2	8,6	81,94	511	557	0,892	0,244	0,287	
3	8,6	90,51	488	509	0,247	0,08	0,514	
4	0,773	96,85	434	456,5	18,64	0,05	0,555	$x_i = 8{,}7\%$
				$\Sigma\tau = 1{,}637$				

* La calculul timpilor de contact nu a fost luat în considerație factorul de eficiență al catalizatorului, această variabilă depinzînd de geometria și structura catalizatorului.

redusă, temperaturile de intrare în straturile trei și patru se modifică cu aproximativ 1°C pentru fiecare creștere cu 1°C a temperaturii de intrare în stratul 2.

Regimul optim determinat pentru fiecare din cazurile menționate este prezentat în tabelul 1. Din analiza comparativă a datelor rezultă următoarele:

În cazul impunerii unor conversii finale ridicate (99,9 și 99,8%) pe întregul reactor, existența trioxidului de sulf neadsorbit, chiar în cantități mici, deși nu modifică practic regimul de lucru al reactorului, are ca efect creșterea cantității globale de catalizator prin mărirea timpului de contact din stratul patru. La un grad de conversie finală mai redus (99,7%), prezența trioxidului de sulf neadsorbit duce la o ușoară schimbare a regimului de lucru, modificîndu-se repartiția catalizatorului prin deplasarea sa către stratul patru, proporțional cu creșterea cantității de trioxid de sulf neabsorbit. Aceasta nu duce, însă, la modificări esențiale ale cantității totale de catalizator, fapt care pune în evidență adaptabilitatea reactoarelor cu dublă cataliză la variații relativ mari ale gradului de absorbție intermediară a trioxidului de sulf din gaze.

Regimurile de funcționare optime determinate se încadrează în limitele parametrilor de lucru folosiți curent în instalațiile industriale.

Viteza de reacție la intrarea în stratul patru este foarte ridicată în comparație cu straturile anterioare, fapt determinat de creșterea puternică a raportului dintre oxigen și bioxid de sulf după absorbția intermediară. Rezultă că în acest strat există o frînare mai puternică a reacției datorită difuziunii, în comparație cu straturile finale din reactoarele cu simplă cataliză.

Concluzii

Prin utilizarea unei metode avînd la bază derivarea numerică și făcînd apel la conceptul „drumului optim" s-a determinat regimul optim de funcționare pentru reactoarele adiabatice cu dublă cataliză. Se ilustrează grafic variația timpilor de contact și modificarea parametrilor în cursul procesului de căutare a regimului optim pentru un reactor de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid. Folosindu-se ecuația cinetică clasică, elaborată de Boreskov, s-au calculat și s-au tabelat regimurile de lucru și timpii de contact necesari pentru realizarea unor conversii finale de 99,9; 99,8 și 99,7%, la fiecare dintre acestea luîndu-se în considerație randamente de absorbție a trioxidului de sulf în prima treaptă de 100; 99,5 și, respectiv, 99%.

Simboluri

a — concentrația bioxidului de sulf, %
b — concentrația oxigenului, %
K_p — constanta de echilibru a reacției: $SO_2 + 1/2\ O_2 \leftrightarrows SO_3$, $at^{-0,5}$
r — viteza de reacție, $x \cdot s^{-1}$
T — temperatura absolută, K
x — conversia
τ — timp, s

Indici

ant — anterior (la ciclul de calcul precedent)
f — final (pe strat)
F — final (pe reactor)
i — intrare
n — număr strat

Bibliografie

1. BELCU, M., ISOPESCU, A. și PINCOVSCHI, E. Rev. Chim. 33, nr. 11, 1982, p. 1030.
2. BORESKOV, G. K. Kataliz v proizdvostv sernoi kislotî, Gozhimizdat, Moskova, 1954.

Intrat în redacție: 1.IV.1982

brevete

PROCEDEU DE OBȚINEREA UNUI ÎNGRĂȘĂMÎNT COMPLEX ORGANO-MINERAL

Brevet R.S.R. nr. 77639

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui îngrășămînt complex organo-mineral cu conținut ridicat de substanță activă, destinat în special solurilor degradate sau nisipoase.

Prin procedeul conform invenției se obține un îngrășămînt complex organo-mineral cu un conținut de pînă la 70% substanțe nutritive, prin amestecarea de turbă sau de lignit mărunțit, cu umiditate pînă la 40%, în amestec cu macro- și microelemente nutritive și cu amoniac lichid în proporție de 1:3 la 2:1 față de cărbune.

Amoniacul nereacționat se fixează prin tratarea amestecului cu bioxid de carbon, produsul rezultat fiind apoi condiționat în mod cunoscut, prin tratare cu o rășină sintetică de tipul rășinilor carbamidice și / sau poliacrilamidă.

Avantajele invenției sînt următoarele:

— prezintă un procedeu simplu de fabricare a îngrășămintelor complexe organo-minerale pornind de la materii prime uzuale în industria de îngrășăminte, ușor de aplicat datorită aparaturii simple standardizate;

— prezintă un îngrășămînt complex organo-mineral cu conținut ridicat în elemente nutritive cu mare eficacitate pe solurile degradate;

— îngrășămîntul conform invenției este foarte eficace în culturile irigate, solarii și sere și ameliorează solurile nisipoase de toate tipurile și solurile erodate.

Dosar nr. 67745
Data înregistrării: 11.05.1971
Data publicării: 30.07.1982
Int. Cl³.: CO5 F11/02
Titular: Combinatul chimic — Craiova.

VIRGIL PAMFIL

Sinteza schemei optime de distilare cu ajutorul unui minicalculator programabil*

CZ. 66.048.37: 681.3

Sînt generate sistematic subgrupele de produse care pot apărea prin distilarea unui amestec multicomponent, evaluîndu-se printr-o funcție heuristică costurile lor de separare. Sinteza optimă a schemei de distilare este apoi constituită combinînd diversele separări posibile prin programare dinamică, începînd cu produsele binare. Se prezintă algoritmul implementat pe un minicalculator Texas Instruments TI-59.

Short-cut distillation calculations and heuristic costs evaluation are used for all subgroups of products which can be generated by a systematic decomposition of a multicomponent mixture. The dynamic programming technique is then applied to the synthesis of optimal distillation schema. Tne algorithm is tailored to fit Texas Instruments TI-59 minicomputer.

Систематически генерированы подгруппы продуктов, которые могут образоваться путем перегонки многокомпонентной смеси, с оценкой их стоимости разделения, используя геуристическую функцию. Оптимальный синтез схемы перегонки осуществляется сочетанием разных возможных разделений за счет динамического программирования, начиная с бинарными продуктами. Представлены алгоритм и программа, разрабботанная на мини ЭВМ Texas Instruments TI-59

Se consideră un amestec multicomponent care trebuie separat prin distilare în componenții săi.

Un astfel de amestec poate fi reprezentat de șirul numerelor $123\cdots n$, în care 1 este componentul cel mai ușor volatil și n, cel mai greu volatil. Prin analogie, tăierea acestui șir la interfața a două numere adiacente are ca rezultat obținerea a altor două șiruri de numere, care reprezintă separarea la interfața componenților-cheie, ușor și greu, a amestecului multicomponent.

Se pot scrie relații de forma:

$123 \rightarrow 12+3$ și mai departe, $12 \rightarrow 1+2$;

sau:

$123 \rightarrow 1+23$ și mai departe, $23 \rightarrow 2+3$.

În ambele cazuri, s-a obținut, în două stadii succesive, separarea completă a șirului de numere 123, în componenții săi 1, 2 și 3, sau, altfel spus, pentru separarea completă a unui amestec ternar în componenții săi, sînt posibile două scheme de distilare, fiecare incluzînd cîte două coloane. În mod similar, schemele de distilare pentru amestecuri cu n componenți vor cuprinde n—1 coloane, dar numărul de scheme posibile crește exponențial.

Generalizînd modul de notare, rezultă că orice produs poate fi identificat, dacă se specifică componentul I-inițial și F-final al unui șir de numere.

Un produs oarecare IF, generează la separarea sa într-o coloană de distilare alte două produse IF^* și I^*F. O anumită separare a produsului IF este complet specificată, dacă se specifică componentul cheie-greu G, ales pentru separarea respectivă. În consecință, notația IFG exprimă una dintre separările posibile ale produsului IF, și anume aceea pentru care s-a ales G drept component-cheie greu.

Cu privire la notația adoptată, se pot face următoarele observații:

- cînd $I = 1$ și $F = n$, produsul IF reprezintă amestecul inițial;
- orice produs IF, cînd $I \neq F$; $I \neq 1$ și /sau $F \neq n$, este un produs intermediar;
- cînd $I = F$, produsul IF este un produs final;
- numărul de componenți n, ai oricărui produs IF, este $n = F - I + 1$;
- în oricare dintre separările IFG, G poate fi oricare din șirul IF, cu excepția componentului I;
- I^* și F^* sînt notații intermediare pentru a desemna componentul inițial I, în produsul de blaz ($I^* = G$) și a celui final F, din distilat ($F^* = G - 1$);

Pentru exemplificare se consideră amestecul inițial cu $n = 7$ componenți, adică produsul 17.

— separări posibile: 172; 173; 174; 175; 176; 177.

— produse rezultate: 11 și 27; 12 și 37; 13 și 47; 14 și 57; 15 și 67 și 16 și 77. Produsele 11 și 77 sînt produse finale, iar restul, intermediare.

În mod similar pentru produsul 27.

— separări posibile: 273; 274; 275; 276; 277.

* Lucrare prezentată la cel de-al II-lea Congres național de chimie, București, 1981.

Ing. VIRGIL PAMFIL, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

— produse rezultate: 22 şi 37 ;23 şi 47; 24 şi 57; 23 şi 67 şi 26 şi 77. Produsele 22 şi 77 sînt produse finale, iar restul, intermediare.

În mod similar pentru produsul 12.

— separări posibile: 122.

— produse rezultate: 11 şi 22. Ambele sînt produse finale.

Continuînd procedura cu toate produsele intermediare noi ce apar în acest proces, se pot face următoarele constatări privind dimensionalitatea problemei pentru cazul considerat:

— numărul de componenţi ..... $n = 7$;
— numărul de produse (*IF*), diferite.... $NPD = 28$;
— numărul de separări (*IFG*), diferite.... $NSD = 56$;
— numărul de scheme posibile ..... $NSP = 132$.

Pentru cazul general, prin relaţii de recurenţă, se poate stabili dimensionalitatea problemei, care este arătată în tabelul 1.

Din *NSP* (numărul de scheme posibile), se consideră schemă optimă a distilării (*SOD*), aceea prin care se realizează separarea dorită cu minimum de costuri anuale. Aceste costuri sînt o însumare a

Tabelul 1
DIMENSIONALITATEA PROBLEMEI

n	NPD $\frac{n(n+1)}{2}$	NSD $\frac{n(n^2-1)}{6}$	NSP $\frac{[2(n-1)]!}{N!(N-1)!}$
2	3	1	1
3	6	4	2
4	10	10	5
5	15	20	14
6	21	35	42
7	28	56	132
8	36	84	429
9	45	120	1430
10	55	165	4862
11	66	220	16796

costurilor individuale ale fiecărei coloane de distilare inclusă în schemă, care, la rîndul lor, reprezintă costul anual pentru amortizarea investiţiei, la care se adaugă costurile utilităţilor, costurile materialelor de întreţinere şi al manoperei. Costurile materialelor

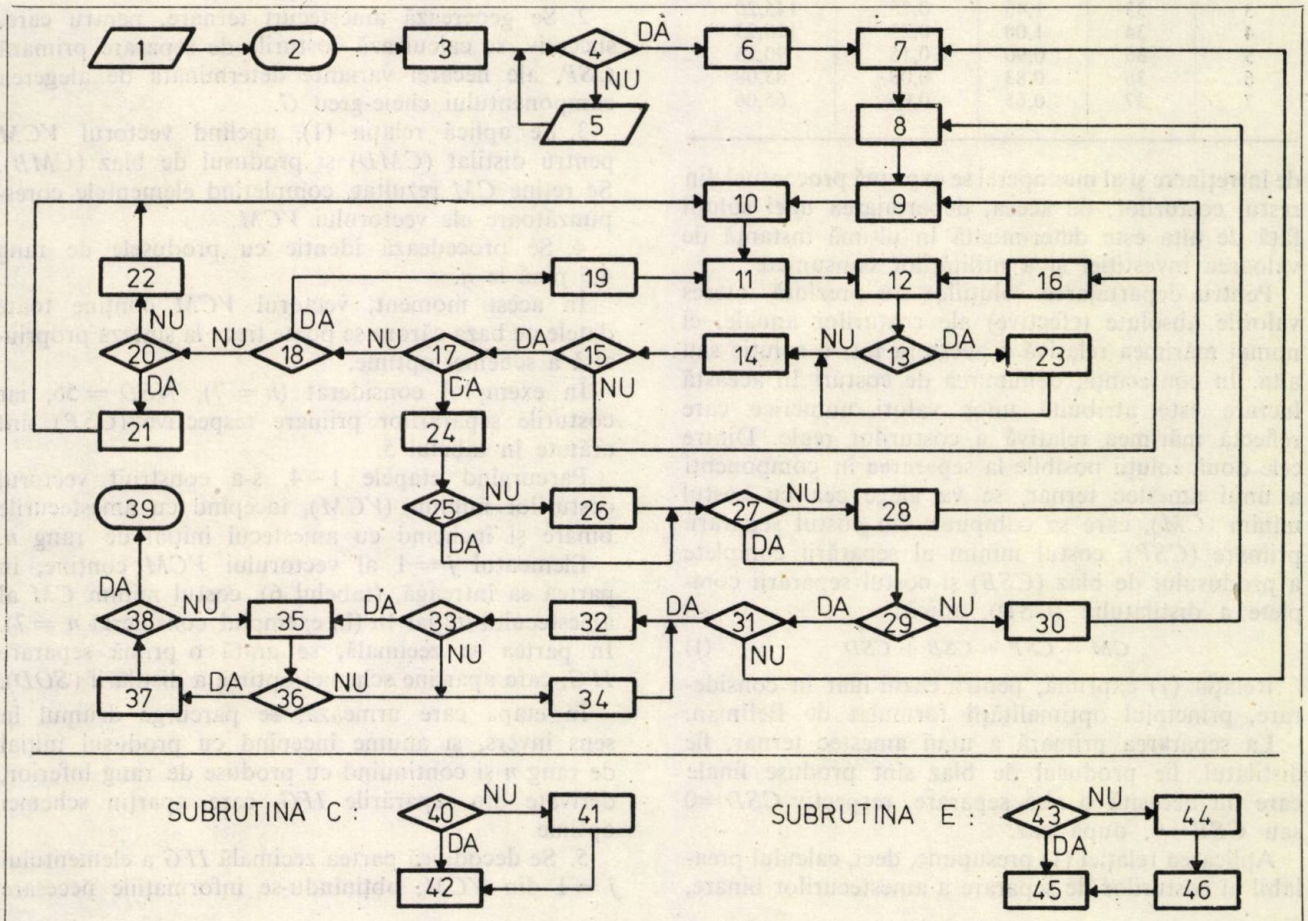


Fig. 1. Schema logică:

1 — ENTER n; 2 — START A; 3 — $i = 31$; 4 — $i \geqslant n + 31$; 5 — ENTER $(\alpha_i, p_i)_1^n$; $i = i + 1$; 6 — $X = n$; 7 — $S = I = X\text{-}1$; $X = n$; 8 — $F = G = X$; $j = S(S\text{-}1)/2 + ;$ $C_j = 10^9$; CFG 1; 9 — $\theta_m = 1$; $\alpha = \theta_M = \alpha_U/\alpha_G$; Nm (6); CFG 1; 10 — $\theta = (\theta_m + \theta_m)/2$; 11 — $i = I$; 12 — $\alpha_i = \alpha_i \ \alpha_G$; calculează termenul i al relaţiei (8); 13 — IFF 1; 14 — rezolvă ecuaţiile Underwood (8; 9); 15 — $i \geqslant F$; 16 — $i = i + 1$; 17 — IFF 1; 18 — $-10^{-4} \geqslant \Sigma$ (8); 19 — STF 1; 20 — $\Sigma \geqslant 0$; 21 — $\theta_M = \theta$; 22 — $\theta_m = \theta$; 23 — calculează termenul i al relaţiei (9); 24 — Φ (4); CSP $= \Phi_{INT} + 0{,}1\ I + 0{,}01F + 0{,}001G$; PRT; $I^* = I$; $F^* = G\text{-}1$; apelează subrutina C pentru CSD şi efectuează suma primilor doi termeni ai relaţiei (1); $I^* = G$; $F^* = F$; apelează subrutina C pentru CSB şi rezolvă complet relaţia (1); 25 — $C_j \geqslant CM$; 26 — $CM = C_j$; 27 — $G \geqslant I + 1$; 28 — $G = G - 1$; 29 — $I = 1$; 30 — $I = I\text{-}1$; $X = F\text{-}1$; 31 — $S = 1$; 32 — $k = 45$; $X = CM$; PRT; I, $FG = 10\ (X_{INVINT})$; $I^* = (I, FG)_{INT}$; $F^* = 10\,((I, FG)_{INVINT})\text{-}1$; apelează subrutina E pentru j_D; $j_k = j_D$; $I^* = F^* + 1$; $F^* = 10\ ((I, FG)_{INVINT}))$; apelează subrutina E pentru j_B; 33 — $j_B = 0$; 34 — $j_B = j$; $k = k + 1$; 35 — $T = j_k$; $j_k = 0$; 36 — $T = 0$; 37 — $T = 45$; $k = k\text{-}1$; 38 — $k < 45$; 39 — END; 40 — $I^* = F^*$; 41 — $X = n + I^*\text{-}F^*$; $j = X(X\text{-}1)/2 + I^*$; CM (1); 42 — $X = CM$; RTN; 43 — $I^* = F^*$; 44 — $X = n\text{-}F^* + I^*$; $X = X(X + 1)/2 + I^*$; 45 — $X = 0$; 46 — RTN.

Tabelul 2

EVALUAREA UNOR FUNCȚII DE DEPARTAJARE Φ

Nr. crt.	Funcția Φ	r
1	$V_m^{0,648}\ N_m^{0,184}\ \Delta t^{0,144}$	0,945
2	$90{,}22\ V_m + 153{,}9\ N_m + 344{,}2\ \Delta t$	0,943
3	$107{,}7\ V_m + 203{,}3\ \Delta t$	0,934
4	V_m	0,926
5	$88{,}34\ V_m + 912{,}1\ N_m$	0,920
6	$V_m\ N_m \Delta t$	0,906
7	$V_m\ N_m$	0,864
8	$A/\Delta T_{UG}$	0,838

Tabelul 3

DATE DE INTRARE (n = max 8)

i	M	α_i	P_i	pachet α_i, P_i
1	31	2,30	0,10	230,1
2	32	1,75	0,13	175,13
3	33	1,45	0,25	145,25
4	34	1,00	0,23	100,23
5	35	0,90	0,15	90,15
6	36	0,83	0,08	83,08
7	37	0,65	0,06	65,06

de întreținere și al manoperei se exprimă procentual din restul costurilor, de aceea, departajarea unei soluții față de alta este determinată în ultimă instanță de valoarea investiției și a utilităților consumate.

Pentru departajarea soluțiilor nu prezintă interes valorile absolute (efective) ale costurilor anuale, ci numai mărimea relativă a acestora într-o soluție sau alta. În consecință, denumirea de costuri în această lucrare este atribuită unor valori numerice care reflectă mărimea relativă a costurilor reale. Dintre cele două soluții posibile la separarea în componenți a unui amestec ternar, se va alege cea cu costul minim (*CM*), care se compune din costul separării primare (*CSP*), costul minim al separării complete a produsului de blaz (*CSB*) și costul separării complete a distilatului (*CSD*), adică:

$$CM = CSP + CSB + CSD \qquad (1)$$

Relația (1) exprimă, pentru cazul luat în considerare, principiul optimalității formulat de Bellman.

La separarea primară a unui amestec ternar, fie distilatul, fie produsul de blaz sînt produse finale care nu necesită o altă separare, respectiv $CSD=0$ sau $CSB=0$, după caz.

Aplicarea relației (1) presupune, deci, calculul prealabil al costurilor de separare a amestecurilor binare,

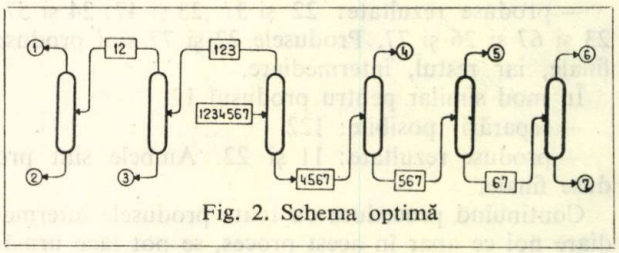


Fig. 2. Schema optimă

după cum aceeași relație (1) nu poate fi aplicată unui amestec cu n componenți, decît după ce în prealabil s-au determinat costurile minime *CSD* și *CSB*.

Algoritmul pentru sinteza schemei optime a distilării (*SSOD*) se bazează în consecință, pe următoarea strategie (fig. 1. Schema logică).

1. Se generează amestecuri binare, pentru care, succesiv, se calculează costurile de separare *CSP*. Aceste costuri sînt și costuri minime *CM*, deoarece $CSD = CSB = 0$. Memorarea costurilor *CM* se face în vectorul costurilor minime (*VCM*), ale cărui elemente j au formatul *CM*, *IFG*.

2. Se generează amestecuri ternare, pentru care, succesiv, se calculează costurile de separare primară *CSP*, ale fiecărei variante determinată de alegerea componentului cheie-greu *G*.

3. Se aplică relația (1), apelînd vectorul *VCM* pentru distilat (*CMD*) și produsul de blaz (*CMB*). Se reține *CM* rezultat, completînd elementele corespunzătoare ale vectorului *VCM*.

4. Se procedează identic cu produsele de rang 4,5 pînă la n.

În acest moment, vectorul *VCM* conține toate datele pe baza cărora se poate trece la sinteza propriu-zisă a schemei optime.

În exemplul considerat ($n = 7$), $NSD = 56$, iar costurile separărilor primare respective (*CSP*) sînt arătate în tabelul 5.

Parcurgînd etapele 1—4, s-a construit vectorul costurilor minime (*VCM*), începînd cu amestecurile binare și încheind cu amestecul inițial de rang n.

Elementul $j = 1$ al vectorului *VCM* conține, în partea sa întreagă, (tabelul 6), costul minim *CM* al amestecului inițial $1n$ (în exemplul considerat $n = 7$). În partea sa zecimală, se arată o primă separare *IFG*, care aparține schemei optime a distilării (*SOD*).

În etapa care urmează, se parcurge drumul în sens invers, și anume începînd cu produsul inițial de rang n și continuînd cu produse de rang inferior, derivate din separările *IFG*, care aparțin schemei optime.

5. Se decodifică partea zecimală *IFG* a elementului $j = 1$ din *VCM*, obținîndu-se informațiile necesare

Tabelul 4

ALOCAREA REGISTRELOR DE DATE

R	00	01 ÷ 28	29	30	31 ÷ 38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
DATA	i k	$(VCM)_j$	N_m *CSP* *I, FG*	Σ V_m F^*	pachet $(\alpha, p)_i$	θ_M I^*	j	n	I	F	G	θ_m | α_G Depozit $(CM)_k$		θ	S	—

cu privire la cele două produse ale separării (*IF** și *I***F*). În acest scop, se determină poziția j din *VCM*, pentru fiecare dintre produsele respective (j_D și j_B în această ordine). Sînt posibile trei cazuri:

a) $j_D = 0$ sau $j_B = 0$ (unul dintre produse este produs final). În acest caz, pentru $j \neq 0$ găsim în vectorul *VCM* o nouă separare *IFG*, care aparține schemei optime, procedînd ca în etapa 5;

b) $j_D \neq 0$ și $j_B \neq 0$ (ambele produse sînt produse intermediare). În acest caz, se memorează separat j_D într-un vector Depozit și apoi se procedează ca în etapa 5, pentru $j = j_B$;

c) $j_D = j_B = 0$ (ambele produse sînt produse finale). În acest caz, se apelează vectorul Depozit, de unde se extrage o nouă poziție j, cu care se procedează ca în etapa 5. Cînd toate pozițiile j au fost epuizate ($j = 0$), sinteza schemei optime a fost realizată integral.

Pentru exemplul considerat, rezultatul este arătat în tabelul 7. Pe baza acestui tabel, se poate reprezenta grafic schema obținută, ca în figura 2.

Calculul costului separărilor primare (CSP)

O metodă de stabilire a valorii relative a costurilor sau a „indicilor de cost", bazată pe heuristice, a fost prezentată într-o lucrare anterioară [1]. Această metodă are dezavantajul că nu poate fi inclusă într-un algoritm pentru calculatoare, iar ponderarea diverselor heuristice are caracter subiectiv.

Atribuind în continuare denumirea de cost unei valori care reflectă mărimea sa fără a fi însă costul propriu-zis, o astfel de valoare poate fi obținută pe baza refluxului minim R_m și a numărului minim de talere N_m proprii separării considerate.

Alte două variabile a căror influență nu poate fi neglijată sînt capacitatea coloanei de distilare, exprimată sub forma debitului de alimentare A, și fracția de distilat D. Un parametru global care include influența asupra costului de separare a refluxului minim R_m, a debitului de alimentare A și a fracției de distilat D, îl constituie debitul minim de vapori la vîrful coloanei V_m, conform relației:

$$V_m = AD(R_m + 1) \qquad (2)$$

Deoarece debitul minim de vapori V_m include influența asupra costurilor a principalelor variabile ale procesului de distilare, relația (2) este adesea adoptată ca un criteriu suficient de exact pentru departajarea soluțiilor posibile la sinteza schemelor de distilare [2].

O simplificare și mai drastică este propusă de R u d d [3], care admite drept funcție de departajare Φ raportul dintre debitul de alimentare A și diferența temperaturilor normale de fierbere ale componenților-cheie, adică:

$$\Phi = A/\Delta T_{UG} \qquad (3)$$

Relația (3) folosește date disponibile direct, eliminîndu-se astfel necesitatea calculelor iterative, care trebuie efectuate în cazul relației (2).

Eficiența relațiilor (2) și (3) a fost testată [4], împreună cu alte funcții Φ, pentru a determina coeficientul de corelare r, al acestora față de costurile

Tabelul 5

CSP [RELAȚIA (5)]

Nr. crt.	Φ, *IFG*	Nr. crt.	Φ, IFG
1	2142,677	29	5028,377
2	8635,566	30	11704,376
3	9241,455	31	10438,375
4	3156,344	32	3663,374
5	5118,233	33	12006,266
6	2592,122	34	10652,265
7	3228,577	35	3930,264
8	8770,576	36	5816,263
9	10784,466	37	10538,155
10	9658,465	38	4002,154
11	10021,355	39	5912,153
12	3476,354	40	3700,152
13	3550,244	41	5326,277
14	5516,243	42	12060,276
15	5372,133	43	10724,275
16	3289,132	44	3975,274
17	4347,477	45	5862,273
18	10858,476	46	12233,166
19	9756,475	47	10832,165
20	11645,366	48	4103,164
21	10359,365	49	5997,163
22	3609,364	50	3767,162
23	10341,255	51	5521,177
24	3818,254	52	12283,176
25	5722,253	53	10900,175
26	3762,144	54	4143,174
27	5724,143	55	6039,173
28	3556,142	56	3802,172

Tabelul 6

VCM [RELAȚIA (1)]

j	*CM, IFG*	*j*	*CM, IFG*
01	32775,174	12	8668,244
02	30360,164	13	12717,354
03	29761,274	14	18293,465
04	21207,154	15	10912,576
05	27341,264	16	2592,122
06	24331,374	17	5118,233
07	11472,143	18	3156,344
08	18177,254	19	9241,455
09	21902,364	20	8635,566
10	20668,475	21	2142,677
11	7964,133		

reale, calculate riguros. Rezultatele reproduse în tabelul 2 arată că deși nici una dintre funcțiile de departajare Φ_{1-8} propuse nu este perfectă, probabilitatea de a se ajunge la schema optimă este suficient de mare, pentru a da temei utilizării acestora drept corespondent al costurilor efective de separare. Astfel, în cazul funcției Φ_1 (clasată pe locul 1), probabilitatea obținerii schemei optime este de 94,5%.

Aici, ca și în Φ_2, Φ_3 și Φ_6, Δt reprezintă diferența de temperatură între vîrful și blazul coloanei, care se poate considera proporțională cu numărul de talere și, în ultimă instanță, chiar, cu numărul minim de talere N_m.

Adoptînd ca funcție de departajare Φ, funcția Φ_1, în care se face substituția $\Delta t = kN_m$, expresia matematică a acesteia devine:

$$\Phi = kV_m^{0,648} N_m^{0,328} \qquad (4)$$

Tabelul 8

000	LBL	060	÷	120	STO	180	3	240	IFF	300	30	360	0	420	GTO	480	x	540	30
1	C	1	2	1	44	1	8	1	1	1	GE	1	0	1	CLR	1	1	1	RCL
2	RCL	2	+	2	RCL	2	=	2	SUM	2	.	2	+	2	LBL	2	0	2	00
3	30	3	RCL	3	48	3	STO	3	LBL	3	RCL	3	RCL	3	X/T	3	-	3	INV
4	X/T	4	39	4	x	4	29	4	+	4	47	4	44	4	1	4	1	4	GE
5	RCL	5	=	5	(	5	INV	5	SUM	5	STO	5	÷	5	X/T	5	=	5	SBR
6	39	6	RTN	6	CE	6	STF	6	30	6	45	6	1	6	RCL	6	STO	6	GTO
7	EQ	7	LBL	7	-	7	1	7	RCL	7	GTO	7	0	7	42	7	30	7	÷
8	1/X	8	-	8	1	8	LBL	8	00	8	$\sqrt{\ }$	8	0	8	EQ	8	E		
9	+	9	0	9	)	9	$\sqrt{x}$	9	GE	9	LBL	9	0	9	X^2	9	ST*		
010	RCL	070	RTN	130	÷	190	RCL	250	+/-	310	.	370	=	430	-	490	00		
1	41	1	LBL	1	2	1	39	1	OP	1	RCL	1	PRT	1	1	1	RCL		
2	-	2	A	2	+	2	+	2	20	2	47	2	STO	2	=	2	30		
3	X/T	3	PAU	3	RCL	3	RCL	3	GTO	3	STO	3	29	3	STO	3	+		
4	=	4	STO	4	42	4	45	4	RCL	4	39	4	RCL	4	42	4	1		
5	x	5	41	5	=	5	=	5	LBL	5	GTO	5	44	5	RCL	5	=		
6	(	6	+	6	STO	6	÷	6	SUM	6	$\sqrt{\ }$	6	-	6	43	6	STO		
7	CE	7	3	7	40	7	2	7	x	7	LBL	7	1	7	-	7	39		
8	-	8	1	8	1	8	=	8	(	8	=	8	=	8	1	8	RCL		
9	1	9	STO	9	EE	9	STO	9	.	9	STF	9	STO	9	=	9	29		
020	)	080	00	140	9	200	47	260	0	320	1	380	30	440	GTO	500	INV		
1	÷	1	=	1	INV	1	LBL	1	2	1	GTO	1	C	1	LNX	1	INT		
2	2	2	X/T	2	EE	2	Y^X	2	x	2	Y^X	2	RCL	2	LBL	2	x		
3	+	3	LBL	3	ST*	3	RCL	3	(	3	LBL	3	44	3	X^2	3	1		
4	RCL	4	SBR	4	40	4	43	4	RC*	4	(	4	STO	4	RCL	4	0		
5	39	5	RCL	5	INV	5	+	5	00	5	1	5	39	5	48	5	=		
6	=	6	00	6	STF	6	3	6	INT	6	0	6	RCL	6	EQ	6	INT		
7	STO	7	GE	7	1	7	9	7	÷	7	0	7	43	7	D	7	STO		
8	00	8	STO	8	LBL	8	STO	8	RCL	8	0	8	STO	8	GTO	8	30		
9	RC*	9	÷	9	B	9	00	9	46	9	x	9	30	9	INV	9	E		
030	00	090	.	150	1	210	=	270	)	330	RCL	390	C	450	LBL	510	CP		
1	INT	1	9	1	STO	1	X/T	1	Y^X	1	30	1	X/T	1	D	1	EQ		
2	SUM	2	9	2	45	2	RCL	2	RCL	2	Y^X	2	RC*	2	4	2	÷		
3	29	3	=	3	RCL	3	42	3	29	3	.	3	40	3	5	3	LBL		
4	LBL	4	R/S	4	44	4	SUM	4	÷	4	6	4	GE	4	STO	4	GTO		
5	1/X	5	ST*	5	+	5	00	5	(	5	4	5	CE	5	00	5	STO		
6	RCL	6	00	6	2	6	0	6	CE	6	8	6	LBL	6	LBL	6	40		
7	29	7	OP	7	9	7	STO	7	+	7	x	7	CLR	7	)	7	OP		
8	RTN	8	20	8	=	8	30	8	1	8	RCL	8	ST*	8	RC*	8	20		
9	LBL	9	GTO	8	STO	9	LBL	9	=	9	29	9	40	9	40	9	GTO		
040	E	100	SBR	160	00	220	RCL	280	GTO	340	Y^X	400	RCL	460	PRT	520	)		
1	X/T	1	LBL	1	RC*	1	RC*	1	+	1	.	1	42	1	INV	1	LBL		
2	RCL	2	STO	2	00	2	00	2	LBL	2	3	2	+	2	INT	2	÷		
3	39	3	RCL	3	INT	3	INT	3	+/-	3	2	3	1	3	x	3	RC*		
4	EQ	4	41	4	÷	4	÷	4	IFF	4	8	4	=	4	1	4	00		
5	-	5	LBL	5	OP	5	RCL	5	1	5	=	5	X/T	5	0	5	X/T		
6	-	6	INV	6	20	6	46	6	(	6	INT	6	RCL	6	=	6	0		
7	X/T	7	-	7	RC*	7	÷	7	RCL	7	+	7	44	7	STO	7	ST*		
8	+	8	=	8	00	8	(	8	30	8	RCL	8	EQ	8	29	8	00		
9	RCL	9	=	9	INT	9	CE	9	|X|	9	42	9	X/T	9	INT	9	X/T		
050	41	110	STO	170	STO	230	-	290	X/T	350	STO	410	-	470	STO	530	EQ		
1	-	1	48	1	46	1	RCL	1	.	1	45	1	1	1	39	1	x		
2	1	2	STO	2	=	2	47	2	0	2	÷	2	=	2	RCL	2	GTO		
3	=	3	42	3	STO	3	)	3	0	3	1	3	STO	3	29	3	GTO		
4	x	4	RCL	4	39	4	x	4	0	4	0	4	44	4	x	4	LBL		
5	(	5	41	5	LOG	5	RC*	5	1	5	+	5	GTO	5	1	5	x		
6	CE	6	LBL	6	1/X	6	00	6	GE	6	RCL	6	B	6	0	6	4		
7	+	7	LNX	7	x	7	INV	7	=	7	43	7	LBL	7	=	7	5		
8	1	8	STO	8	3	8	INT	8	CP	8	÷	8	CE	8	INV	8	X/T		
9	)	9	43	9	.	9	=	9	RCL	9	1	9	X/T	9	INT	9	OP		

Aici, constanta k poate fi aleasă arbitrar (de ex: $k = 1000$).

Costul separării primare (*CSP*), folosit în relația (1), este construit din partea întreagă a valorii dată de relația (4) și șirul numerelor *IFG*, care servesc la identificarea separării respective, ca parte zecimală, adică:

$$CSP = \Phi_{INT} + I/10 + F/100 + G/1000 \qquad (5)$$

Prin specificarea unui grad de recuperare constant, și anume 0,98, a componenților-cheie, în distilat și, respectiv, în produsul de blaz, ecuația Fenske pentru calculul numărului minim de talere N_m și Hengstebec-Geddes pentru compoziția distilatului x_i, devin:

$$N_m = 3{,}38/\log \cdot \alpha \qquad (6)$$

$$x_i = \frac{p_i}{AD}\left(\frac{0{,}02\,\alpha_i^{Nm}}{1 + 0{,}02\,\alpha_i^{Nm}}\right) \qquad (7)$$

unde:

α este volatilitatea relativă a componentului-cheie ușor;
α_i — volatilitatea relativă a componentului i;
p_i — fracția molară a componentului i, în produsul de alimentare inițial;
A — fracția de alimentare;
D — fracția de distilat.

Considerînd starea termică a alimentării $q = 1$, ecuația Underwood pentru calculul iterativ al parametrului θ este:

$$\sum_I^F p_i \alpha_i /(\alpha_i - \theta) = 0 \qquad (8)$$

A doua ecuație Underwood pentru calculul refluxului minim R_m poate conduce direct la aflarea debitului minim de vapori V_m, dacă este modificată corespunzător, și anume:

$$\sum_I^F x_i \alpha_i /(\alpha_i - \theta) =$$

$$= \frac{1}{AD}\sum_I^F p_i\left(\frac{0{,}02\,\alpha_i^{Nm}}{1 + 0{,}02\,\alpha_i^{Nm}}\right)\alpha_i/(\alpha_i - \theta) = R_m + 1$$

Din egalitățile menționate și relația (2) rezultă:

$$V_m = \sum_I^F p_i\left(\frac{0{,}02\,\alpha_i^{Nm}}{1 + 0{,}02\,\alpha_i^{Nm}}\right)\alpha_i/(\alpha_i - \theta) \qquad (9)$$

Implementarea algoritmului pe calculator și instrucțiuni de operare a programului

Algoritmul prezentat constituie, în esență, o aplicare a metodei de optimizare prin programare dinamică, la sinteza schemelor de separare prin distilare. Implementarea sa pe calculatorul Texas Instruments TI-59 a condus la schema logică din figura 1, putînd fi ușor adaptată pe orice alt calculator echivalent.

Programul (tabelul 8), este activat prin apăsarea tastei A, după ce în prealabil s-a introdus în display cifra care reprezintă numărul de componenți n ai amestecului inițial. Pentru introducerea restului de date calculatorul afișează succesiv atîtea mesaje cîți componenți are amestecul inițial, respectiv, fiecare mesaj corespunde unui anumit component i. Formatul mesajului este M, $MMMM\cdot\cdot$, unde pentru $i = 1$, $M = 31$, pentru $i = 2$, $M = 32$, ș.a.m.d.

Pentru a realiza o economie a registrelor de date, α_i și p_i se introduc și se memorează „împachetat".

Ca exemplu, se consideră un amestec format din $n = 7$ componenți ca în tabelul 3, care arată în același timp modul în care se face împachetarea, precum și succesiunea de introducere a datelor.

Tabelul 4 arată alocarea registrelor de date.

Tabelul 5 arată costurile separărilor primare (*CSP*),

Tabelul 6 reprezintă vectorul costurilor minime (*VCM*).

Tabelul 7 reprezintă schema optimă de distilare (*SOD*), care este transpusă grafic în figura 2.

Tabelul 7
SCHEMA OPTIMĂ

Nr. crt.	*CM, IFG*
1	32775,174
2	20668,475
3	10912,576
4	2142,677
5	7964,133
6	2592,122

Rezultatele se obțin pe parcursul a 1—4 ore de execuție a programului (în funcție de numărul n de componenți din amestecul inițial), direct pe imprimantă, sau, în lipsa acesteia, instrucțiunea PRT se înlocuiește cu R/S, în care caz, rezultatele din display se notează separat.

Concluzii

Sinteza schemelor de distilare, ca și sinteza schemelor de proces, în general, datorită dimensionalității considerabile a problemei și unei insuficente ghidări teoretice, este un domeniu rezervat, încă în mare măsură, intuiției și experienței inginerești.

Algoritmul prezentat, deși — datorită simplificărilor impuse modelului matematic pentru calculul costurilor — nu dă certitudinea sintezei schemei optime, oferă o mare probabilitate ca o astfel de schemă să fie obținută.

În același timp, implementarea algoritmului pe calculatoare programabile mici face dovada capacității acestora de a rezolva probleme dintre cele mai complexe, explicînd tendința pronunțată de răspîndire a lor sub formă de calculatoare individuale, în contrast, dar nu în contradicție, cu marile calculatoare din dotarea centrelor de calcul.

Bibliografie

1. PAMFIL, V., Rev. Chim., **25**, nr. 3, 1974, p. 213
2. RATHORE, R. N. S., VANWORMER, K. A. și POWERS, G. J., AIChE, **20**, nr. 5, sept. 1974, p. 940.
3. RUDD, D. F., POWERS, G. J. și SIIROLA, J. J., Process Synthesis, Prentice Hall, N. J., 1973
4. TEDDER, D. W. și RUDD, D. F., AIChE, **24**, nr. 2, mart. 1978, p. 316.
5. HENDRY, J. E., RUDD, D. F. și SEADER, J. D., AIChE, **19**, nr. 1. ian. 1973, p. 1.

Intrat în redacție: 22.XI.1982

IULIANA VARTIRES
NICOLAE TOTIR
SOFIA MARCHIDAN

Determinarea microcantităţilor elementelor din grupa Va prin voltametrie de stripping anodic (As, Sb, Bi)

C.Z. 546.19:543.257

A fost elaborată o nouă metodă de dozare a arsenului, stibiului, şi bismutului prin voltametrie de stripping anodic în domeniul de concentraţie $10^{-6}+10^{-9}$ M, cu un coeficient de variaţie mai mic de 10%. Concentraţii ridicate de Cu, Ni, Zn, Fe, Cd şi Pb nu interferă cu dozarea prin stripping a elementelor din grupa V a.

A new method for the determination of arsenic, antimony and bismuth in the 10^{-6} : 10^{-9} M concentration range, with a variation coefficient of less than 10% was developed. It was established that large amounts of Cu, Ni, Zn, Fe, Cd and Pb do not disturb the stripping analysis of the group Va elements.

Разработан новый метод дозировки мышьяка, сурьмы и висмута вольтаметрией анодного стриппинга в области концентраций $10^{-6} \div 10^{-9}$M, при коэффициенте вариации меньше 10%. Повышенные концентрации Cu, Ni, Zn, Fe, Cd и Pb не интерферируют с дозировкой стриппингом элементов У-ой группы.

În ultimul deceniu, voltametria de stripping anodic a devenit una dintre cele mai importante metode fizico-chimice pentru dozarea microcantităţilor elementelor prezente în diferite probe [1].

Voltametria de stripping anodic a fost folosită de mulţi autori pentru determinarea arsenului, stibiului şi bismutului din diferite produse de analizat [2–8].

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute privind dozarea arsenului, bismutului şi stibiului din reactivii de înaltă puritate.

Partea experimentală

Aparatura

Descrierea corespunzătoare a aparaturii şi a celulei de cuarţ folosite a fost dată într-o lucrare anterioară [9].

Electrozii de lucru

Prima problemă care trebuie rezolvată, în dozarea corectă a acestor trei elemente prin voltametrie de stripping, este alegerea judicioasă a celui mai potrivit electrod pentru fiecare cation în parte.

Pentru analiza arsenului prin voltametria de stripping anodic este binecunoscut faptul că electrodul de mercur nu poate fi folosit. În schimb, atît platina cît şi aurul reprezintă electrozi de lucru convenabili.

Electrodul de platină a constat dintr-un fir de puritate spectrală, avînd 0,25 mm diametru şi o suprafaţă aparentă de 8,0 mm², sudat într-un tub de sticlă moale.

Electrodul de aur a fost realizat în acelaşi mod, din sîrmă de puritate spectrală, cu diametru de 0,25 mm şi o suprafaţă aparentă egală cu 9,4 mm².

Pentru analiza stibiului şi bismutului, electrodul de lucru potrivit este electrodul cu picătură de mercur suspendată [9].

Ca electrod auxiliar, în toate cazurile, s-a folosit o sîrmă de platină, iar ca electrod de referinţă un electrod saturat de calomel.

Reactivi

Toţi reactivii folosiţi au fost de înaltă puritate, Merck, nefiind supuşi unor purificări suplimentare. Soluţiile-standard de arsen (III) şi arsen (V) au fost preparate prin dizolvarea As_2O_3 şi respectiv a $HNa_2AsO_4 \cdot 7H_2O$ în cîţiva mililitri de hidroxid de sodiu 0,1 N, urmată de o acidulare cu acid sulfuric. Diluţiile ulterioare ale acestor soluţii au fost făcute numai în momentul folosirii lor pentru analiză.

Prin dizolvarea Sb_2O_3 în cîţiva mililitri de acid clorhidric concentrat şi apoi în acid clorhidric 2 M, au fost obţinute soluţiile-standard de Sb^{3+}. Pentru prepararea soluţiei-standard de Sb^{5+} s-a dizolvat $K[Sb(OH)_6]$ în acid clorhidric concentrat.

Soluţiile-standard de Bi^{3+} au fost preparate prin dizolvarea bismutului metalic în cîţiva mililitri de apă regală, evaporarea lentă la sec a soluţiei, repetarea aceluiaşi procedeu cu acid clorhidric concentrat şi dizolvarea finală a probei în acid clorhidric concentrat. Soluţia astfel obţinută este foarte stabilă şi poate fi păstrată timp îndelungat, evitîndu-se astfel hidroliza probei.

Dr. chim. IULIANA VARTIRES, dr. chim. NICOLAE TOTIR, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de chimie fizică

Pentru Cu, Ni, Zn, Fe, Cd şi Pb, soluţiile-standard au fost obţinute din apă tetradistilată şi reactivi p.a. Toate soluţiile au fost preparate numai cu puţin timp înaintea măsurătorilor şi depozitate în vase de sticlă Pyrex.

Mod de lucru

Pentru analiza arsenului s-a folosit H_2SO_4 1 M ca electrolit suport, avînd în vedere faptul că în această soluţie se obţin cele mai bune unde polarografice [10].

În cazul aplicării voltametriei de stripping anodic rezultate bune au fost obţinute prin folosirea aceleiaşi soluţii de acid sulfuric şi pentru pretratamentul electrodului solid, în loc de $HClO_4$ 0,1 M aşa cum este recomandat în literatură [11]. În acest fel, pretratamentul electrodului a putut fi realizat direct în electrolitul suport din celulă, chiar înaintea analizei arsenului.

Înaintea măsurătorilor, celula de cuarţ a fost curăţată cu amestec 1 : 1 acid sulfuric: acid azotic şi apoi clătită cu apă bi-, tri- şi tetradistilată.

Electrodul solid, ţinut în prealabil în HNO_3, 6 N a fost clătit cu apă tetradistilată şi apoi aşezat într-o celulă ce conţinea electrolitul suport. Oxigenul a fost îndepărtat din soluţie prin trecerea unui curent de argon timp de 30 min înaintea pretratării electrodului de lucru. După aceea, electrodul de lucru este polarizat la 0,0 V (ESC) între 10 şi 30 min, pînă ce curentul atinge o valoare staţionară de aproximativ 1 μA, după care este înregistrată voltamograma de stripping anodic a electrolitului suport.

Potenţialul folosit pentru treapta de depunere catodică a fost de obicei —200 mV, în raport cu electrodul saturat de calomel.

Prin adăugarea în celulă a unei anumite cantităţi de As(III) şi repetarea determinării, se poate evalua concentraţia unei probe necunoscute după adăugarea unei soluţii-standard.

Pentru analiza As(V), inactiv din punct de vedere electrochimic, reducerea la As(III) a fost realizată prin adăugarea unei soluţii proaspete de Na_2SO_3, în exces, la proba dizolvată în H_2SO_4, 1 M încălzire 30 min la 100°C, în scopul reducerii complete şi îndepărtării SO_2. Soluţia-standard a arsenului (V) trebuie preparată în acelaşi mod, pentru evitarea erorilor suplimentare.

Toate măsurătorile pentru dozarea stibiului au fost efectuate folosindu-se HCl 2 M ca electrolit indiferent şi picături de mercur de $3 \cdot 10^{-2}$ cm². Pentru depunerea catodică s-au folosit potenţialele de —400 sau —250 mV, în funcţie de electrodul saturat de calomel.

În cazul dozării bismutului s-a folosit ca electrolit suport HCl, 1 M iar depunerea catodică s-a efectuat la —400 sau —200 mV în raport cu electrodul saturat de calomel.

Rezultate şi discuţii

În scopul determinării urmelor de arsen, stibiu şi bismut, prin voltametrie de stripping anodic, a fost necesară stabilirea condiţiilor experimentale corespunzătoare pentru obţinerea unui curent de dizolvare, i_p, cît mai mare posibil şi reproductibil.

Rezultatele obţinute au arătat că în cazul arsenului electrozii de platină pot fi folosiţi numai pentru concentraţii mai mari de $1 \cdot 10^{-6}$ M. La concentraţii mai mici, degajarea simultană de hidrogen în timpul depunerii arsenului este puternică, împiedicînd electrodepunerea acestuia.

Aurul s-a dovedit a fi un electrod de lucru mult mai convenabil, deoarece supratensiunea hidrogenului este mai ridicată pe aur decît pe platină. În plus, curenţii maximi pe aur sînt mult mai clari decît pe platină.

Variaţia curentului maxim, i_p, al arsenului, stibiului şi bismutului în funcţie de potenţialul de depunere, E_d, este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

VARIAŢIA CURENTULUI MAXIM, i_p, ÎN FUNCŢIE DE POTENŢIALUL DE ELECTRODEPUNERE, E_d

E_d, mV (ESC)	i_p, μA		
	$C_{As}=5 \cdot 10^{-7}$ M	$C_{Sb}=5 \cdot 10^{-7}$ M	$C_{Bi}=1 \cdot 10^{-7}$ M
+50	3,42	—	—
0	6,92	—	—
—50	8,92	—	—
—100	10,12	—	—
—150	13,40	—	0,33
—200	16,48	1,23	0,32
—250	17,68	—	0,31
—300	—	1,24	0,30
—350	—	—	0,29
—400	—	1,31	0,29
—450	—	—	0,30
—500	—	1,33	—
—600	—	1,37	—

În cazul arsenului, curentul maxim este funcţie lineară de potenţial şi descreşte pe măsură ce potenţialul devine mai pozitiv. Valoarea convenabilă a potenţialului de depunere, pentru o bună sensibilitate şi reproductibilitate, este de —200 mV (SCE). La valori de potenţial mai negative decît —300 mV începe degajarea hidrogenului, urmată de adsorbţia lui pe electrod, ceea ce face imposibilă obţinerea maximelor de curent pentru arsen.

În cazul stibiului, dependenţa curentului maxim, i_p, în funcţie de potenţialul de depunere, E_d, arată că sensibilitatea metodei nu este afectată de modificarea potenţialului de la —200 la —600 mV. Majoritatea experienţelor au fost efectuate cu un potenţial de depunere egal cu —400 mV.

Comportarea bismutului este asemănătoare, valorile curentului maxim fiind asemănătoare pentru domeniul de potenţial de depunere cuprins între —150 şi —450 mV.

Influenţa timpului de depunere, τ, asupra curentului maxim obţinut pentru arsen, stibiu şi bismut este prezentată în tabelul 2.

Pentru domeniul de concentraţie 10^{-7} M arsen, timpul optim de depunere este de 5 min. În acest domeniu de concentraţie, pentru timpi de depunere mai mari, nu există o dependenţă lineară între i_p şi τ. Rezultă că pentru concentraţii ale arsenului mai mari de 10^{-7}, timpul optim de depunere este mai mic de 5 min. şi numai pentru concentraţii mai mici

Tabelul 2

VARIAȚIA CURENTULUI MAXIM, i_p, ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE DEPUNERE, τ

τ, min.	i_p, μA		
	$C_{As} = 5 \cdot 10^{-7}$M	$C_{Sb} = 5 \cdot 10^{-7}$M	$C_{Bi} = 1 \cdot 10^{-7}$M
1,0	6,37	—	—
2,0	8,14	—	—
2,5	9,80	—	—
3,0	13,10	—	—
5,0	18,72	0,60	0,14
7,0	22,15	—	—
7,5	—	0,91	—
10,0	23,52	1,10	0,28
15,0	22,80	1,56	0,42
20,0	—	1,85	0,52

de 10^{-7} M As este necesar un timp de depunere mai mare.

După cum rezultă din tabelul 2, în cazul stibiului, timpul optim de depunere este de 5 min pentru 10^{-6} M, 10 min pentru 10^{-7} M și 20 min pentru 10^{-8} M.

Dependența liniară dintre τ și i_p în cazul bismutului, în domeniul 5—15 min., arată că nu are loc o difuziune importantă a amalgamului în picătura de mercur pentru condițiile experimentale alese.

Există o dependență liniară între concentrația arsenului și intensitatea curentului maxim așa după cum se poate observa din tabelul 3, unde sînt prezentate valorile obținute în domeniul 10^{-7}—10^{-8} M As, folosind electrodul de aur. Aceeași proporționalitate a fost observată și în domeniul de concentrație a arsenului de 10^{-9} M.

Dependența liniară între concentrația stibiului și intensitatea curentului în cazul folosirii electrodului de mercur cu picătură suspendată este prezentată în tabelul 4, metoda elaborată putîndu-se aplica cu rezultate bune pînă la $1 \cdot 10^{-9}$ M Sb.

Din tabelul 5 se poate observa dependența liniară între concentrația bismutului și intensitatea curentului maxim.

Metodele elaborate sînt rapide, directe și sensibile, permițînd analiza arsenului, stibiului și bismutului dintr-un amestec de cationi cu o limită de detecție de $1 \cdot 10^{-9}$ și o deviație standard sub 10%.

Tabelul 3

VARIAȚIA CURENTULUI MAXIM, i_p, ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA As^{3+}

$C_{As^{3+}}$, M	i_p, μA	τ, min
$9 \cdot 10^{-7}$	24,92	
$7 \cdot 10^{-7}$	20,24	
$5 \cdot 10^{-7}$	14,20	5,0
$3 \cdot 10^{-7}$	8,48	
$1 \cdot 10^{-7}$	2,72	
$9 \cdot 10^{-8}$	2,53	
$7 \cdot 10^{-8}$	1,93	
$5 \cdot 10^{-8}$	1,34	5,0
$3 \cdot 10^{-8}$	0,78	
$1 \cdot 10^{-8}$	0,23	

Tabelul 4

VARIAȚIA CURENTULUI MAXIM, i_p, ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA Sb^{3+}

$C_{Sb^{3+}}$, M	i_p, μA	τ, min
$9 \cdot 10^{-6}$	9,28	
$7 \cdot 10^{-6}$	7,51	
$5 \cdot 10^{-6}$	4,74	5,0
$3 \cdot 10^{-6}$	2,62	
$1 \cdot 10^{-6}$	0,99	
$9 \cdot 10^{-7}$	2,23	
$7 \cdot 10^{-7}$	1,70	
$5 \cdot 10^{-7}$	1,31	10,0
$3 \cdot 10^{-7}$	0,71	
$1 \cdot 10^{-7}$	0,20	
$9 \cdot 10^{-8}$	0,46	
$7 \cdot 10^{-8}$	0,38	
$5 \cdot 10^{-8}$	0,26	20,0
$3 \cdot 10^{-8}$	0,13	
$1 \cdot 10^{-8}$	0,03	

Tabelul 5

VARIAȚIA CURENTULUI MAXIM, i_p, ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA Bi^{3+}

$C_{Bi^{3+}}$, M	i_p, μA	E_d, mV τ, min
$9{,}8 \cdot 10^{-7}$	2,32	
$7{,}5 \cdot 10^{-7}$	1,75	$\tau = 10$ min
$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	1,33	
$3{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,78	$E_d = -400$ mV
$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,25	
$9{,}8 \cdot 10^{-8}$	0,27	
$7{,}5 \cdot 10^{-8}$	0,23	$\tau = 10$ min
$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	0,15	$E_d = -400$ mV
$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	0,09	
$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	0,04	
$9{,}8 \cdot 10^{-9}$	0,12	
$7{,}5 \cdot 10^{-9}$	0,09	$\tau = 20$ min
$4{,}0 \cdot 10^{-9}$	0,05	$E_d = -200$ mV
$2{,}0 \cdot 10^{-9}$	0,03	
$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	0,01	

Bibliografie

1. CAHILL, F. P. J. și LOON VAN, G. W. Internat. Lab. Iuly/Aug. 11, 1976.
2. FORSBERG, G. ,,The Determination of Arsenic by Stripping Analysis'', Dissertation, Ph. D, 1975, University of Missouri, Columbia, S.U.A.
3. FORSBERG, G., O'LAUGHLIN, J. W., MEGARGLE, R. G. și KOIRTYOHANN, S. R. Analyt. Chem. **47**, 1975, p. 1586.
4. KUWABARA, T., SUZUKI, S. și ARAKI, S., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 1973, p. 1690.
5. FLORENCE, T. M., J. Electroanalyt. Chem. **35**, 1972, p. 237.
6. JOHNSON, D. C., Analyt. Chem. **45**, 1973, p. 1755.
7. DYCK VAN, G., și VERBEEK, F, Z. analyt. Chem. 249, 1970, p. 89.
8. SINKO, I. și GOMISCEK, S., Analyt. Chim. Acta, **54**, 1971, p. 253.
9. TOTIR, N. și VARTIRES, I., Rev. Roumaine Chim. **20**, 1975, p. 23.
10. KOLTHOFF, I. M. și LINGANE, J. J. Polarography, **II**, Interscience Publ. New York, 1952, p. 542.
11. KOLTHOFF, I. M. și TANAKA, N. Analyt. Chem. **26**, 1954, p. 632.

Intrat în redacție: 22.III.1982

SORIN DEMETRESCU
VALERIU BĂLAN
IONEL CHICINAŞ

Dozarea toriului prin spectrometrie de raze X

C.Z. 546.841 :543.422.8

În lucrare se prezintă unele metodici de lucru pentru analiza prin spectrometrie de raze X a toriului în soluţii, amestecuri de pulberi, pastile presate şi sinterizate din amestecul oxizilor de uraniu şi toriu. S-a stabilit limita de detecţie şi de determinare pentru condiţiile specifice utilizate; s-a elaborat un program de calcul pentru prelucrarea prin analiză de regresie a funcţiilor de calibrare. Metoda de dozare a toriului prin spectrometrie de raze X s-a dovedit a fi o metodă precisă, rapidă şi nedistructivă; ea poate fi folosită în laboratoarele de cercetare sau uzinale implicate in tehnologia toriului.

The paper presents procedures for thorium analysis by means of X-ray spectrometry in solutions, powders, pressed and sintered pellets of mixed uranium and thorium oxides. The detection and determination limits were established for the specific working conditions. A computer programme was used for the regression of calibration functions. The X-ray spectrometric method for the thorium analysis is an accurate, rapid and nondestructive method; it is possible to use the X-ray spectrometry in research and plant laboratories involved in thorium technology.

В работе изложены методики анализа рентген-спектрометрией тория в растворах, порошкообразных смесях, прессованных и спеченных таблетах смесей окисей урана и тория. Был установлен предел чувствительности и определения для данных специфических условий. Разработана программа для расчета регрессией калибровочных функций. Рентген-спектрометрический метод анализа тория является прецизионным, быстрым и неразлагающим. Он может применяться в научно-исследовательских и заводских лабораториях, связанных с технологией тория.

Se cunosc numeroase metode pentru dozarea toriului în cele mai diverse materiale şi într-un domeniu larg de concentraţii: gravimetrice, volumetrice, spectrofotometrice de absorbţie, radiometrice, metode electrochimice ş.a.m.d. [1, 2]. De aproximativ 30 de ani spectrometria de raze X este şi ea folosită în analiza toriului; afară de tehnica clasică de spectrometrie cu dispersie după lungimea de undă s-a utilizat şi spectrometria cu dispersie după energie, analiza prin absorbţia radiaţiei X monocromatice, analiza spectrometrică după iradiere cu protoni sau ulterioară activării prin iradiere în reactor.

Metodele de analiză prin spectrometrie de raze X s-au aplicat, în special, la materialele geologice [3—15]; ele s-au folosit însă şi pentru probe lichide — în tehnologia toriului apar soluţii a căror concentraţie trebuie controlată [16—21], la dozarea toriului în uraniu sau compuşi ai săi — dioxid de uraniu, azotat de uranil pur şi impur [22—26], în aliaje de zirconiu [27—28], în plutoniu [29], în combustibili micşti [30—31], sau pentru studii de poluare a apelor şi a atmosferei.

Întrucît spectrometria de raze X prezintă unele avantaje ca viteză de lucru, precizie destul de bună, limită de detecţie suficient de mică, posibilitatea unor analize fără separarea anterioară a toriului, timp de preparare al probelor uneori mai redus ca la alte metode, dozarea toriului prin spectrometrie de raze X este din ce în ce mai folosită în practica de laborator.

În lucrare se prezintă rezultatele experienţelor realizate pentru dozarea toriului în soluţii şi probe solide care intervin în operaţiile de preparare ale pastilelor sinterizate de ThO_2+UO_2, material care se poate folosi drept combustibil în anumite tipuri de reactori nucleari.

Partea experimentală

1. *Aparatura*

S-a folosit un spectrometru de raze X manual Philips PW1410/10, cuplat cu un generator de înaltă tensiune PW 1140/00. Panoul electronic de control

Chim. SORIN DEMETRESCU, chim. VALERIU BĂLAN şi fiz. IONEL CHICINAŞ, Institutul de reactori nucleari energetici — Colibaşi

conține un sistem automat de reglare a goniometrului; aparatul este dotat cu sin θ potențiometru și atenuator.

S-a folosit un tub de raze X cu anticatod de crom, exploatat la 70 kV și 35 mA. De obicei sînt preferate tuburile cu anticatod de molibden deoarece intensitatea radiației este mai mare; totuși și utilizarea unor tuburi de crom duce la rezultate satisfăcătoare la dozarea toriului și în plus permite analiza mai comodă a altor elemente. Cristalul analizor a fost LiF200; s-a măsurat linia toriului $L\alpha_1$ ($2\theta = 27{,}46°$) folosind un contor cu scintilație.

Celulele folosite pentru probe au fost de trei tipuri:

— pentru probe solide compacte (pastile sinterizate sau presate) s-a utilizat un suport din policlorură de vinil ce se amplasează într-un cadru de aluminiu;

— pentru probe sub formă de pulbere, celulele au fost confecționate din polietilenă de înaltă densitate cu fereastră din mylar de 6,35 μm;

— pentru probe sub formă de soluții s-au folosit celule din polietilenă furnizate de Chemplex Industries, Inc., la care s-a montat o fereastră de mylar de 6,35 μm. Volumul probei este de aproximativ 7 ml.

Utilizînd mai multe tipuri de celule pentru soluții s-a constatat că unele sorturi de polietilenă, după mai multe utilizări, se impregnează cu toriu, care nu mai poate fi îndepărtat decît parțial prin fierbere în acid azotic; trebuie evitată folosirea unor astfel de materiale pentru confecționarea celulelor pentru analiză.

2. *Prepararea soluțiilor de etalonare*

Metoda de analiză prin spectrometrie de raze X se bazează pe faptul că intensitatea radiației X secundare emisă de probă este proporțională cu concentrația elementului de dozat. Pentru a se stabili funcția de calibrare a aparatului (relația concentrație — semnal măsurat) este necesar să se măsoare intensitatea radiației X (sau o mărime derivată din aceasta) la un set de probe-etalon, cu concentrație cunoscută a toriului. Pentru prepararea soluțiilor de etalonare s-a folosit azotat de toriu — $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ p.a. și acid azotic 1M; conținutul de toriu în azotatul de toriu s-a verificat gravimetric în prealabil. Concentrația soluțiilor de etalonare s-a exprimat gravimetric, pentru mai multă precizie.

Se prepară inițial o soluție-stoc cu [Th] $\approx$ 1 g/kg; din această soluție se prepară, prin diluare cu HNO_3 1M, un set de soluții cu concentrația toriului în domeniul 1—1000 mg/kg.

Se recomandă păstrarea acestor soluții în mediu de HNO_3 1M în flacoane perfect etanșe, pentru a mări stabilitatea lor în timp (în condiții bune aceste soluții sînt stabile cel puțin 3 luni).

3. *Prepararea etaloanelor în stare solidă*

Probele etalon sub formă de pastile sinterizate de $ThO_2 + UO_2$ au fost obținute din pulberi de ThO_2 și UO_2 (obținute din azotat de toriu prin precipitare cu oxalat de toriu și respectiv din azotat de uranil prin ruta diuranat de amoniu, conform unor rețete anterior stabilite), măcinate timp de 2 h într-o moară cu bile din oțel inoxidabil; amestecul de pulberi s-a presat unilateral la 245 MN/m² și pastilele presate s-au sinterizat cu un palier de 1 h la 1700°C, în curent de hidrogen.

La prepararea corectă a pastilelor etalon s-a constatat că esențială este temperatura de sinterizare, care trebuie să fie identică la etaloanele și probele de analizat; presiunile la care au fost presate amestecurile de pulberi (în domeniul 245—490 MN/m²) nu au o influență semnificativă.

Studiile prin metode fizice (difractometrie de raze X, microscopie) au arătat că aceste pastile sînt constituite dintr-o soluție solidă (Th, U)O_2.

S-au preparat pastile cu diametrul de 15,5 mm și o înălțime de 3,7 mm; densitățile pastilelor sinterizate au fost între 9,5 și 9,9 g/cm³.

Pastilele-etalon sinterizate au avut următoarele raporturi ale concentrațiilor UO_2 și ThO_2: 3 : 97; 10 : 90 și 17 : 83.

Pentru analiza pulberilor și pastilelor presate se prepară seturi de etaloane sub formă de pulberi (în stare liber vărsată) sau pastile presate, cu conținut cunoscut de toriu și uraniu.

Analiza pulberilor și pieselor presate este mai puțin precisă datorită neomogenității probelor, a variațiilor de densitate și mai ales din cauza efectelor granulației.

Trebuie menționat că în cazul spectrometriei de raze X există un efect de matrice; se pot analiza corect doar probe cu o compoziție chimică și cu proprietăți fizice asemănătoare cu cele ale probelor standard folosite la stabilirea funcției de calibrare. De aceea, pentru materiale cu o natură chimică diferită, sau cu caracteristici fizice deosebite sînt necesare seturi de probe-etalon separate; din acest motiv s-au pregătit etaloane și s-au calculat funcții de calibrare diferite pentru pulberi, pastile presate și pastile sinterizate.

4. *Modul de lucru*

Pentru fiecare probă-etalon s-au făcut cîte trei măsurători de 100 s la linia toriului; drept standard intern s-a folosit o linie a fondului (32—33) pentru care s-a ales unghiul $2\theta = 28{,}20°$, unde de asemenea s-au făcut cîte 3 măsurători de 100 s.

S-au mediat rezultatele (exprimate ca număr de impulsuri) pentru linie și fond și s-a calculat raportul dintre intensitatea liniei toriului și intensitatea fondului. Acest raport — R — este dependent proporțional de concentrație și se folosește la calculele în legătură cu funcția de calibrare. Utilizarea acestui raport (în care fondul are rolul de standard intern) la calibrare permite compensarea majorității erorilor ce pot apare din cauza instrumentului și atenuează efectele datorate eventualelor diferențe de compoziție dintre etaloane și probele de analizat.

În lucrul de rutină, timpul de măsură poate fi redus sau se poate face o singură măsurătoare, deoarece raportul — R — variază relativ puțin cu timpul; măsurători repetate au dovedit valabilitatea acestei afirmații. Dozarea uraniului s-a făcut în soluții cu o metodă descrisă anterior [34]; pentru probele solide metoda este identică cu cea pentru toriu (unghiul de măsură pentru linia uraniului fiind de 26,14°, iar pentru fond $2\theta = 25{,}65°$).

Prelucrarea și interpretarea datelor

1. *Obținerea funcției de calibrare*

S-a preparat un set de soluții de etalonare cu concentrații ale toriului în intervalul 10—900 mg/kg și s-au efectuat măsurători în condițiile de lucru menționate în capitolele precedente.

Pentru prelucrarea acestor date în vederea extragerii cît mai complete a informațiilor s-a realizat un program special de calcul pentru calculatorul Hewlett-Packard HP9810. Acest program permite analiza de regresie liniară în variabila „y" și determină ecuația dreptei de regresie (deci și valorile parametrilor „a" și „b" ai dreptei), intervalul de încredere pentru parametrii „a" și „b", intervalul de încredere al dreptei de regresie și intervalul de încredere al variabilei dependente „y"; programul poate fi rulat pentru nivele de încredere diferite (respectiv 95 și 90%).

Pentru analiza statistică a perechilor de valori experimentale (C_i—concentrația Th în mg/kg și R_i—raportul intensităților pentru linia Th și fond) s-a folosit un model uzual [35].

Cunoscînd ecuația dreptei de regresie (funcția de calibrare) și efectuîndu-se măsurători pe probe necunoscute (determinarea raportului R) se poate calcula apoi concentrația toriului în aceste probe. Reprezentarea grafică a unor funcții de calibrare este redată în figurile 1a, 1b, 1c (pentru soluții) și în figura 2 (pentru probe solide sinterizate); funcția de calibrare trebuie să fie verificată periodic pentru a aprecia dacă mai este valabilă; abaterile se pot produce din cauza unei derive instrumentale inerente.

2. *Caracteristica de determinare*

Parametrii care apreciază performanțele de determinare ale unei metode analitice (abaterea standard, coeficientul de variație, eroarea totală, ș.a.m.d) sînt dependenți de valoarea concentrației componentului de determinat. Pentru o evaluare cît mai corectă a performanțelor unei metode, afară de cunoașterea valorilor acestor parametri la o anumită valoare a

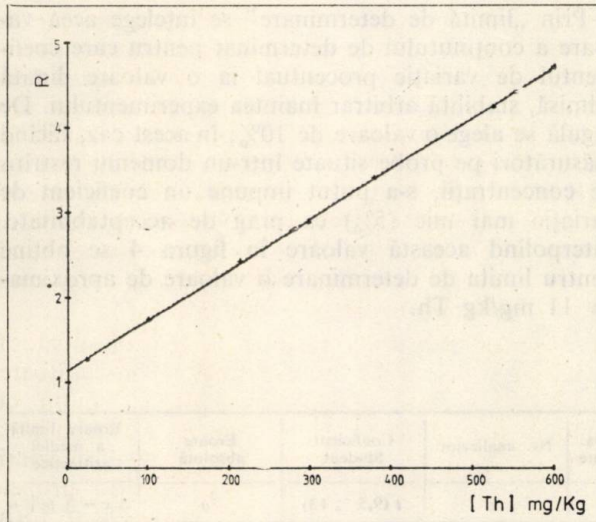


Fig. 1a. Funcția de calibrare pentru toriu în soluții.

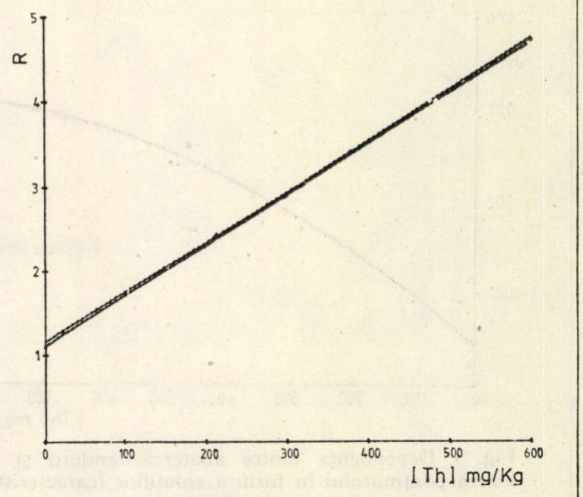


Fig. 1b. Intervalul de încredere al funcției de calibrare pentru toriu în soluții.

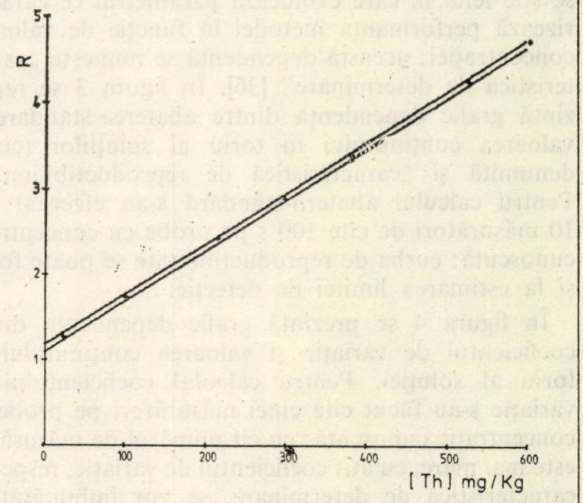


Fig. 1c. Intervalul de încredere al raportului R (semnal/fond) pentru toriu în soluții.

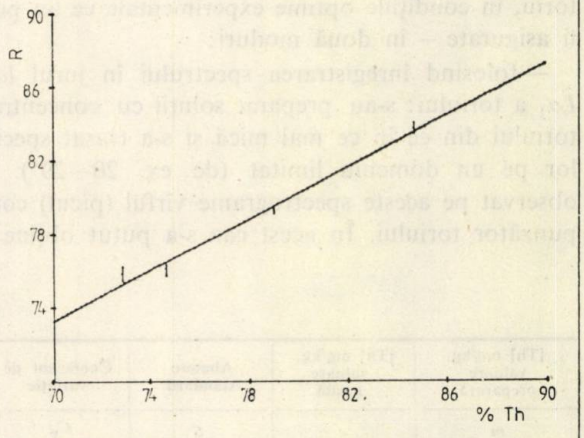


Fig. 2. Funcția de calibrare pentru toriu în piese sinterizate.

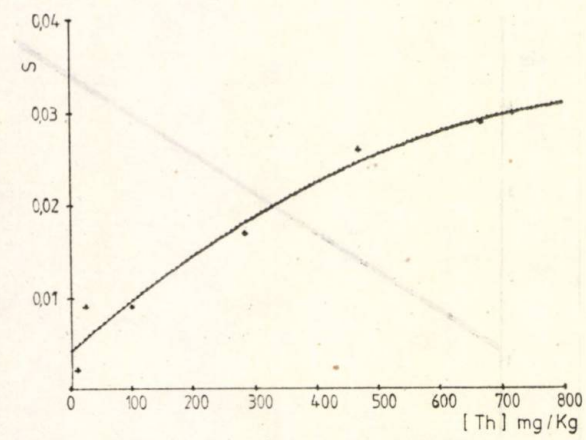


Fig. 3. Dependența dintre abaterea-standard și valoarea conținutului în toriu a soluțiilor (caracteristica de reproductibilitate).

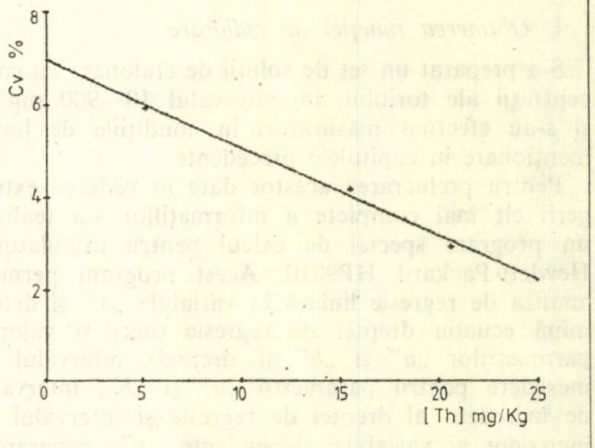


Fig. 4. Dependența dintre coeficientul de variație și valoarea conținutului în toriu a soluțiilor (caracteristica de determinare).

concentrației componentului este deosebit de util să se știe felul în care evoluează parametrul ce caracterizează performanța metodei în funcție de valoarea concentrației; această dependență se numește „caracteristica de determinare" [36]. În figura 3 se reprezintă grafic dependența dintre abaterea standard și valoarea conținutului în toriu al soluțiilor (curbă denumită și „caracteristică de reproductibilitate"). Pentru calculul abaterii-standard s-au efectuat cîte 10 măsurători de cîte 100 s pe probe cu concentrație cunoscută; curba de reproductibilitate se poate folosi și la estimarea limitei de detecție.

În figura 4 se prezintă grafic dependența dintre coeficientul de variație și valoarea conținutului de toriu al soluției. Pentru calculul coeficientului de variație s-au făcut cîte cinci măsurători pe probe cu concentrație cunoscută; cu cît numărul de măsurători este mai mare, cu atît coeficientul de variație, respectiv caracteristica de determinare, se vor îmbunătăți.

3. *Limita de detecție și limita de determinare*

S-a încercat stabilirea „limitei de detecție" — definită ca conținutul minim sigur detectabil de toriu, în condițiile optime experimentale ce au putut fi asigurate — în două moduri:

— folosind înregistrarea spectrului în jurul liniei $L\alpha_1$ a toriului: s-au preparat soluții cu concentrația toriului din ce în ce mai mică și s-a trasat spectrul lor pe un domeniu limitat (de ex. 20—29°). S-a observat pe aceste spectrograme vîrful (picul) corespunzător toriului. În acest caz s-a putut obține un vîrf distinct pe spectrogramă la o concentrație de 5 mg/kg; sub această concentrație vîrful toriului se confundă cu oscilațiile fondului;

— folosind metoda tradițională în spectrometria de raze X de evaluare a limitei de detecție din măsurători ale fondului.

De această dată mai întîi s-a reprezentat grafic dependența R — concentrație toriu în domeniul concentrațiilor foarte mici (0—50 mg/kg) calculîndu-se și funcția de calibrare. Apoi s-au efectuat în absolut aceleași condiții experimentale 10 măsurători ale fondului (măsurîndu-se raportul R ca mai înainte) reprezentat de matricea obișnuită a probelor sub formă de soluții, adică acidul azotic, 1M. S-a calculat abaterea-standard și media raportului R pentru aceste măsurători și apoi valoarea $R+3s$; această valoare introdusă în funcția de calibrare anterior obținută duce la o concentrație de 5,4 mg/kg, în deplin acord cu cea obținută din spectrogramă. De altfel și prelucrarea atentă a curbei caracteristicii de reproductibilitate conduce la un rezultat apropiat.

Prin „limită de determinare" se înțelege acea valoare a conținutului de determinat pentru care coeficientul de variație procentual ia o valoare limită admisă, stabilită arbitrar înaintea experimentului. De regulă se alege o valoare de 10%; în acest caz, făcînd măsurători pe probe situate într-un domeniu restrîns de concentrații, s-a putut impune un coeficient de variație mai mic (5%) ca prag de acceptabilitate. Interpolînd această valoare în figura 4 se obține pentru limita de determinare o valoare de aproximativ 11 mg/kg Th.

Tabelul 1

[Th] mg/kg, valoare preparată	[Th] mg/kg, valoare găsită	Abatere standard	Coeficient de variație	Amplitudinea șirului de date	Nr. analizelor	Coeficient Student	Eroare absolută	Eroare limită a mediei aritmetice
m	$\bar{x}$	S	C_v	R	n	t (9,5 % 13)	l_a	$\Delta\bar{x} = \pm ts/\sqrt{n}$
472,9	476,1	1,6178	0,0034	6,0	13	2,179	3,2	0,977

De menționat că valoarea limitei de determinare este invers proporțională cu numărul măsurătorilor efectuate pe probe.

4. *Calculul erorilor*

S-a preparat o probă sub formă de soluție (considerată „necunoscută") cu o concentrație a toriului de 472,9 mg/kg; această probă a fost măsurată de 13 ori consecutiv; s-au calculat rapoartele R și s-au introdus în funcția de calibrare pentru a se obține valorile concentrațiilor.

Din aceste date s-au calculat parametrii statistici principali enumerați în tabelul 1.

Rezultatul creditat al analizei se exprimă deci astfel:

$$x_{95\%} = 476{,}1 \pm 0{,}98$$

Eroarea relativă a mediei rezultatelor în cazul de față este de circa 0,7%.

5. *Domeniul de lucru*

Se apreciază că în cazul soluțiilor domeniul de lucru pentru analize directe este între 5 și 1000 mg/kg toriu. Peste această concentrație relația concentrație — intensitatea radiației X începe să nu mai fie liniară. Soluțiile mai concentrate pot fi analizate după o diluare prealabilă în vederea încadrării în domeniu.

Analiza unor soluții în care matricea este alta decît HNO_3 1M se face fie folosind o altă funcție de calibrare, fie prin evaporare la sec și reluare cu HNO_3 1M.

Pot fi însă adeseori analizate corect și soluții impure folosind aceeași funcție de calibrare întrucît prin diluare cu acid azotic pentru înscrierea în domeniul optim se ajunge practic la aceeași matrice ca cea a probelor-etalon. Deoarece o parte din soluțiile supuse analizei conțin și uraniu s-a încercat să se vadă dacă toriul și uraniul interferă reciproc.

Într-un domeniu destul de larg al raportului dintre concentrațiile toriului și uraniului (5—40) rezultatele obținute prin spectrometrie de raze X la dozarea Th și U coincid cu cele obținute prin metode volumetrice (titrare cu complexon III pentru Th și titrare cu dicromat de potasiu pentru U).

În cazul unor analize calitative toriul și uraniul se pot identifica reciproc, unul în prezența altuia, chiar cînd raporturile concentrațiilor lor depășesc 1 000.

În probele solide (pastile sinterizate sau presate, pulberi) din amestec ThO_2+UO_2 analiza este posibilă pe tot domeniul de concentrații atît pentru toriu, cît și pentru uraniu.

Concluzii

Lucrările experimentale efectuate au dus la stabilirea unor metodici de lucru pentru dozarea prin spectrometrie de raze X a toriului în materialele (lichide și solide) ce apar pe fluxul tehnologic de preparare a pastilelor de combustibil mixt din ThO_2 și UO_2 și anume din: soluții de azotat de toriu diluate și concentrate, amestecuri de pulberi, piese presate și sinterizate din amestecul celor doi oxizi, deșeuri rezultate din reciclarea materialelor rebutate.

Spectrometria de raze X este suficient de precisă — în cazul soluțiilor erori relative sub 1% se pot atinge în mod obișnuit: de asemenea analiza decurge rapid, și pentru cazurile studiate nu a fost necesară separarea toriului. Un avantaj major îl constituie analiza directă, nedistructivă, a probelor solide; analiza acestora prin metode clasice (volumetrie sau gravimetrie) este incomodă întrucît necesită o etapă dificilă de dizolvare a oxizilor.

S-au stabilit limita de detecție și limita de determinare pentru condițiile experimentale specifice utilizate, precum și domeniul optim de lucru la analiza directă a soluțiilor; s-a elaborat un program de calcul pentru prelucrarea prin analiză de regresie a funcțiilor de calibrare.

Bibliografie

1. RYABCHIKOV, D. I. și GOL'BRAIKH, E. K., The analytical chemistry of thorium, Pergamon Press, Oxford, 1963.
2. RODDEN, C. J., (Contributing Editor), Analysis of essential nuclear reactor materials, Division of Technical Information, U. S. Atomic Energy Commission, 1964.
3. KING, A. G. și DUNTON, P., Science, **122**, 1955, p. 72.
4. ADLER, J. și AXELROD, J. M., Anal. Chem., **27**, 1955, p. 1002.
5. CAMPBELL, W. J. și CARL, H. F., Anal. Chem., **27**, 1955, p. 1884.
6. BORLERA, M. L., La Ricerca Scientifica, **30**, 1960, p. 1723.
7. VAN NIEKERK, J. N., STRELOW,F. W. E. și WYBENGA, F. T., Applied Spectroscopy, **15**, 1961, p. 121.
8. STOECKER, W. C. și McBRIDE, C. H., Anal. Chem., **33**, 1961, p. 1709.
9. DONDERER, E., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., nr. 4 1972. p. 167, Cf. CA77, 42810, 1972.
10. VOLDET, P., Analytica Chimica Acta, **62**, 1972, p. 297,
11. BRAENDLE, J. L. și CERQUEIRA, M. I., Estud. Geol. (Madrid), **28**, 1973, p. 445, Cf. CA 79, 142592, 1973.
12. ADAMCIUK, I. P., PAMADJANOV, D. N., MELNIKOV, N. D. și VAINBERG, V. I., J. Anal. Himii, **32**, 1977, p. 321.
13. JAMES, G. W., Anal. Chem., **49**, 1977, p. 967.
14. DIAZ-GUERRA, J. P. și BAYON, A., An. Quim., **74**, 1978, p. 881.
15. ROCA, M. și BAYON, A., J.E.N. 499, Madrid, 1981.
16. PISH, G. și HUFFMAN, A. A., Anal. Chem., **27**, 1955, p. 1875.
17. JONES, R. W., AECL No. 837 (CRDC-843), 1959.
18. LAMBERT, M. C., USAEC Report HW-65801, 1960, [Cf(2)].
19. BLANK, G. R. și DINGELDEIN, W. H., NLCO-963, 1965, Cf. CA 64, 10395h, 1966.
20. ERTEL, D. și WETTSTEIN, W., KFK 560, 1967.
21. DIAS, R.M.A., CHAWLA, K. L., JAYADEVAN, N. C. și CHACKRABURTTY, D. M., B.A.R.C.-570, 1971.
22. BLANK, G. R. și HELLER, H. A., Norelco Reptr., **8**, 1961, p. 112, Cf. [2]
23. TAKEUCHI, T., FUKASANA, T. și SEKIYA, T., Bunseki Kagaku, **10**, 1961, p. 868, [Cf(2)].
24. WINTERS, N. I., Report 1973, ARH-2913, Cf. CA **81**, 20465, 1974.
25. DIXIT, R. M. și KAPOOR, S. K., Fresenius' Z. Anal. Chem., **286**, 1979, p. 214, Cf.CA 87, 145328, 1977.
26. ZIMMERMAN, J. B. și LALONDE, C. R., Can. J. Spectroscopy, **23**, 1978, p. 156.
27. LEIPZIGER, F. D. și MOAK, W. D., USAEC Report KAPL-2000-3, 1958.
28. HORTON, W. S. și MOAK, W. D., USAEC Report KAPL-M-WASH-4, 1959, Cf. [2].
29. WOLTERMANN, H. A., ECKSTEIN, R. R., REDDING, P. L. și TOMES, S. A., J. Nucl. Mat., **54**, 1974, p. 117.
30. AIGNER, H., DERON, S. și KUHN, E., I.A.E.A.-SAL/IR 1/80, 1980.
31. DRAGNEV, T. N., KARAMANOVA, J. și DAMIANOV, B., J. Radioanal. Chem., **52**, 1979, p. 439.
32. ANDERMANN, G. și KEMP, J. W., Anal. Chem., **30**, 1958, p. 1306.
33. CLARK, N. H. și PYKE, J. G., Anal. Chimica Acta, **58**, 1972, p. 234.
34. DEMETRESCU, S., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 971.
35. TIRON, M., Teoria erorilor de măsurare și metoda celor mai mici pătrate, Ed. tehnică, București, 1972.
36. LITEANU, C., RICĂ, I., Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor, Ed. „Scrisul românesc", Craiova, 1979.

Intrat în redacție: 29. III. 1982.

RADU POPESCU
GEORGE KALMUȚCHI

Îmbunătățirea stabilității termice a unor faze staționare cromatografice prin adaos de diferite substanțe

C.Z. 543.54

A fost întreprins un studiu prin analiză termică gravimetrică privind efectul adăugării unor substanțe complexante la fazele staționare cromatografice. Sînt prezentate rezultatele obținute la o serie de cinci faze staționare și efectele acestor adaosuri asupra măririi intervalului de temperatură în care stabilitatea termică este corespunzătoare cerințelor cromatografice. Ca substanțe complexante s-au utilizat acidul picric, hidrochinona și α,α-difenil-β-picrilhidrazilul, iar intervalul de temperatură studiat a fost cuprins între 20 și 400°C.

A study was carried out by gravimetric thermal analysis of the effect of adding some complexing substances to the chromatographic stationary phases. The results obtained with a series of five stationary phases are presented, as well as the effect of these addings on the increase of the temperature range in which the thermal stability corresponds to the chromatographic requirements. The complexing substances used were: picric acid, hidroquinone and α,α-diphenyl-β-picrylhidrazyl and the temperature studied was in the range 20—400°C.

Было предпринято изучение термогравиметрическим анализом эффекта добавления комплексующих веществ к стационарным хроматографическим фазам. Описываются результаты испытания пяти стационарных фаз и эффект добавок на увеличение интервала температуры при которой термостабильность остается удовлетворительной. В качестве комплексующих веществ применялись пикриновая кислота, гидрохинон и α,α-дифенил-β-пикрилгидразил, а изученный интервал температуры лежал между 20 и 400 °C.

Unul dintre factorii care are un rol important în ceea ce privește posibilitățile de utilizare a unei substanțe ca fază staționară este temperatura de lucru. Dar limitarea datorită temperaturii poate fi deplasată către valori mai mari și, astfel, aria de utilizare poate fi extinsă dacă la faza staționară se mai adaugă un alt component, capabil să interacționeze cu aceasta. Prin astfel de adaosuri se modifică și raportul dintre factorii care contribuie la reținere și, deci, se pot obține selectivități mai bune.

Valabilitatea afirmației privind îmbunătățirea stabilității termice a fazelor staționare prin adaos de alte substanțe capabile să interacționeze cu aceasta s-a confirmat cu ajutorul analizei termicogravimetrice, urmărindu-se modificarea greutății probei odată cu creșterea uniformă a temperaturii, reprezentată sub forma unui grafic, curba ATG. Pentru aceasta s-a utilizat o tehnică de lucru cunoscută [1—3].

Ing. RADU POPESCU și ing. GEORGE KALMUȚCHI, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.

Partea experimentală

Studiind un număr de cinci substanțe utilizate ca faze staționare în cromatografie: uleiul siliconic QF-1, tricrezilfosfatul, 1,2,3-tris-2-cianoetoxipropanul, carbowaxul-400 și carbowaxul 20M, s-a ajuns la concluzia că acestor faze staționare li se poate extinde domeniul de utilizare dacă se adaugă substanțe capabile să interacționeze cu fazele staționare. Pentru aceasta s-au efectuat diferite amestecuri ale fazelor amintite cu acid picric, hidrochinonă și αα-difenil-β-picrilhidrazil (DPPH), după cum urmează:

— carbowax-400 + 30% acid picric;
— carbowax-400 + 30% hidrochinonă;
— carbowax-400 + 20% DPPH;
— ulei siliconic QF-1 + 20% DPPH;
— tricrezilfosfat + 20% DPPH;
— tricrezilfosfat + 30% acid picric;
— carbowax 20M + 23% acid picric;
— carbowax 20M + 23% hidrochinonă;
— 1,2,3-tris-2-cianoetoxipropan + 25% acid picric.

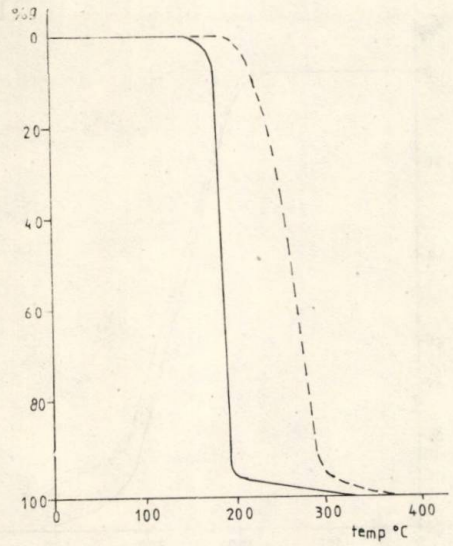


Fig. 1. Prezentarea comparativă a analizelor termice gravimetrice:
—— carbowax-400, — — — carbowax-400 + 30% acid picric.

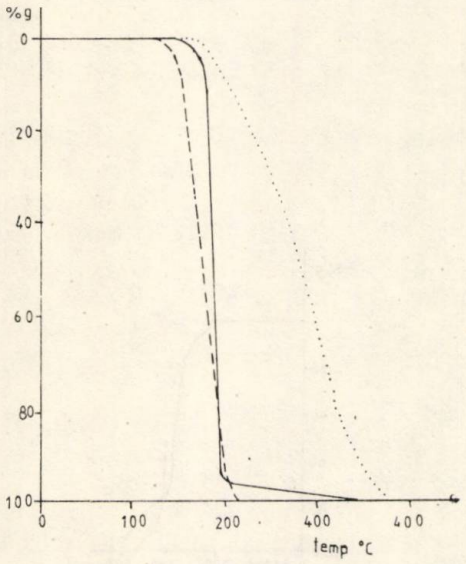


Fig. 2. Prezentarea comparativă a analizelor termice gravimetrice a carbowaxului 400, hidrochinonei și a soluției 30% hidrochinonă în carbowax-400:
—— carbowax-400, — — — hidrochinona ..... carbowax-400 + 30% hidrochinonă.

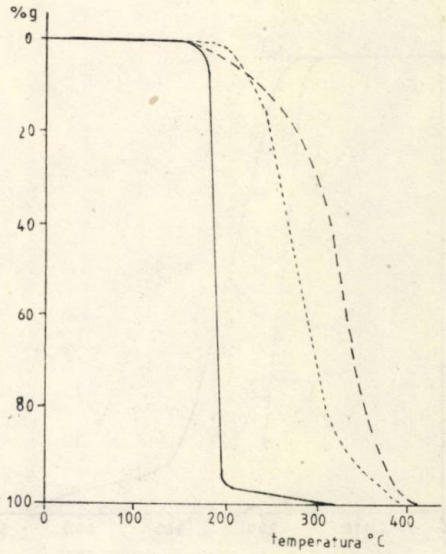


Fig. 3. Prezentarea comparativă a analizelor termice gravimetrice a carbowaxului 400, DPPH și a soluției 20% DPPH în carbowax-400:
—— carbowax-400, — — — DPPH, ... carbowax-400 + 20% DPPH.

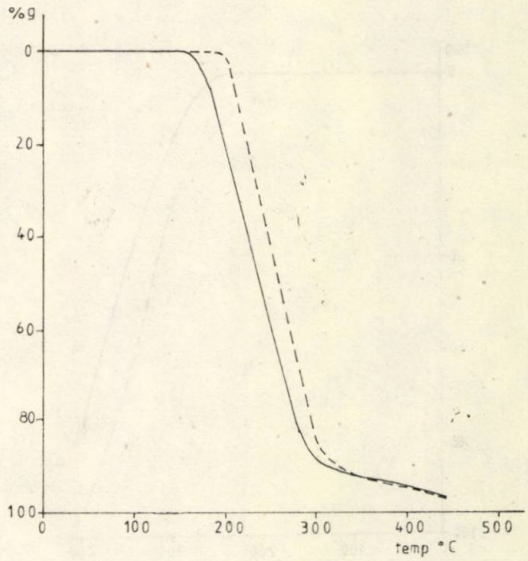


Fig. 4. Prezentarea comparativă a analizelor termice gravimetrice a carbowaxului 20M și a soluției de carbowax-20M cu acid picric 23%:
—— carbowax-20M, — — — carbowax-20M + 23% acid picric.

Amestecurile în care a fost utilizat DPPH nu au depășit 20%, datorită limitărilor de solubilitate a acestuia în fazele studiate.

Analiza termico-gravimetrică s-a realizat cu ajutorul unei balanțe termice orizontale a firmei Linseis, în atmosferă normală și în intervalul de temperatură de 20—400°C. Suportul probelor a fost gama-alumina, iar lăcașul de probă a fost confecționat din cuarț. Gradientul termic s-a fixat la 2°C/min. Cantitatea optimă de probă în toate determinările a fost de 200 mg.

Rezultate și discuții

Din determinările efectuate s-a constatat că adaosul de substanțe complexante la carbowax-400, carbowax-20M, ulei siliconic QF-1 și 1,2,3-tris-2-cianoetoxipropan are un efect pozitiv, în sensul că stabilitatea termică crește în amestec, față de aceea a componenților puri. Aceste rezultate sînt prezentate în figurile 1—7 pentru carbowax-400, carbowax 20M, uleiul siliconic și 1,2,3-tris-2-cianoetoxipropan. În cazul tricrezilfosfatului, nu s-au obținut modificări de nici un fel, curba pentru tricrezilfosfat arătînd că începe să prezinte pier-

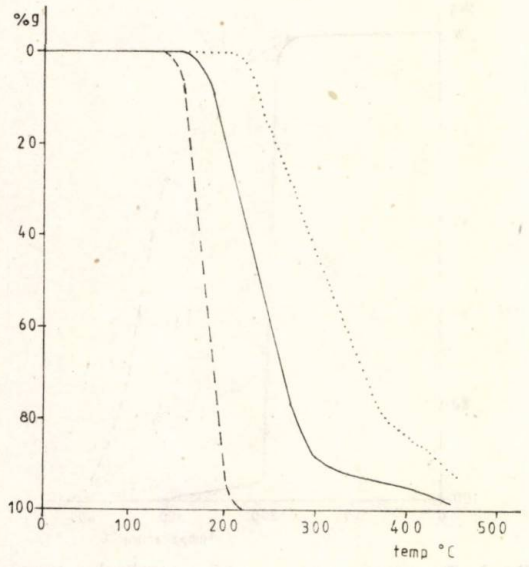


Fig. 5. Prezentarea comparativă a analizelor termice gravimetrice a carbowaxului 20M, hidrochinonei şi a soluţiei 23% hidrochinonă în carbowax-20M:
—— carbowax-20M, — — — hidrochinonă ..... carbowax-20M + 23% hidrochinonă.

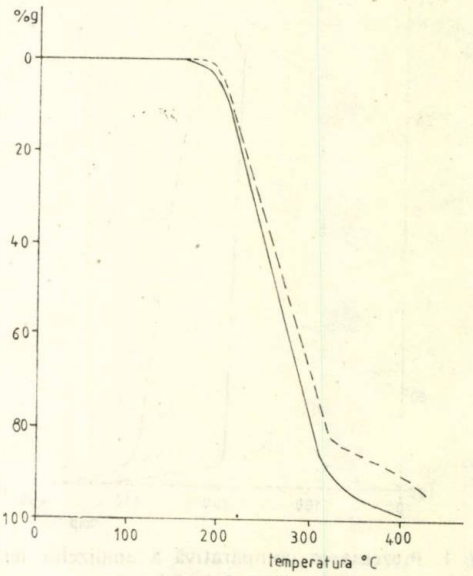


Fig. 7. Prezentarea comparativă a analizelor termice gravimetrice a 1, 2, 3-tris-2-cianoetoxipropanului şi a soluţiei acestuia cu acid picric 25%:
——1, 2, 3-tris-2-cianoetoxipropan; — — — 1, 2, 3-tris-2-cianoetoxipropan + 25% acid picric.

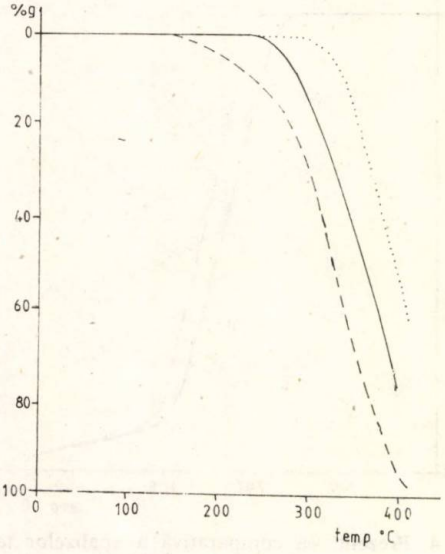


Fig. 6. Prezentarea comparativă a analizelor termice gravimetrice a uleiului siliconic QF-1, DPPH şi a soluţiei 20% DPPH în ulei siliconic:
—— ulei siliconic QF—1, — — — DPPH, ... ulei siliconic QF—1 + 20% DPPH.

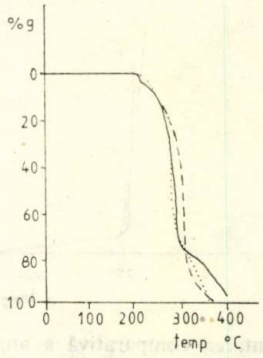


Fig. 8. Prezentarea comparativă a analizelor termice gravimetrice a tricrezilfosfatului, a soluţiei 20% DPPH în tricrezilfosfat şi a soluţiei 30% acid picric în tricrezilfosfat:
——tricrezilfosfat ..... tricrezilfosfat + 30% acid picric, — — — tricrezilfosfat + 20% DPPH.

deri în greutate în acelaşi punct, aproximativ, ca şi soluţiile acestuia cu DPPH şi acid picric. Acest lucru demonstrează faptul că între substanţele menţionate nu există interacţiuni de natură să confere soluţiilor respective o stabilitate termică mai mare (fig. 8).

Analizînd termogramele obţinute pentru carbowax-400 şi pentru soluţiile diverşilor complexanţi în acesta, se desprinde concluzia că, în toate cazurile, adaosul de substanţă complexantă aduce după sine o stabilizare apreciabilă a carbowaxului-400. Astfel, dacă acesta începe să prezinte o tensiune de vapori apreciabilă încă de la temperatura de 160°C, amestecul său cu acid picric este stabil pînă la temperatura de 200°C, ceea ce este în multe cazuri foarte important (fig. 1).

Termograma acidului picric nu a fost executată din cauza însuşirilor sale explozive.

Curba hidrochinonei evidenţiază pierderi în greutate începînd cu temperatura de 130°C, în timp ce soluţia acesteia în carbowax-400 este stabilă pînă la 170°C (fig. 2).

Același fenomen apare și în cazul utilizării DPPH (fig. 3). Curba ATG a acestuia prezintă pierderi în greutate de la 170°C, iar soluția sa 20% în carbowax-400 este stabilă pînă la temperatura de 190°C. Se poate face presupunerea că interacțiunile inter- și intramoleculare existente în carbowax-400 sînt înlocuite cu interacțiuni intermoleculare puternice atunci cînd se dizolvă acid picric, DPPH sau hidrochinonă în acesta, fiind vorba de formare de punți de hidrogen.

În cazul carbowaxului 20M, stabilitatea termică crește odată cu adăugarea acidului picric și a hidrochinonei, pierderi în greutate începînd să apară la 190°C și, respectiv, la 210°C, pentru acid picric și hidrochinonă, față de 165°C, pentru carbowaxul 20M (fig. 4 și 5).

În ceea ce privește uleiul siliconic QF-1, acesta este stabil pînă la temperatura de 250°C (fig. 6). Radicalul DPPH, în schimb, prezintă o curbă care arată pierderi în greutate încă de la temperatura de 170°C. În schimb, soluția acestuia 20% în ulei siliconic este mai stabilă, începînd să prezinte o tensiune de vapori apreciabilă abia la 280°C, cu un plus, în ceea ce privește stabilitatea termică, de 30°C.

Pentru 1,2,3-tris-2-cianoetoxipropan este prezentată figura 7, care relevă faptul că adaosul de acid picric aduce și în acest caz o creștere a stabilității termice, pierderile în greutate pentru amestec începînd să fie evidențiate la o temperatură superioară celei corespunzătoare fazei staționare pure, cu 20°C.

Concluzii

Față de cele arătate se poate trage concluzia că determinările făcute prin analiza termică gravimetrică indică, la sistemele la care participă doi parteneri capabili să interacționeze, că stabilitatea termică se extinde pe un domeniu mai larg, limita de temperatură pînă la care se poate folosi faza staționară deplasîndu-se către temperaturi mai înalte. Acest lucru poate prezenta interes în vederea extinderii domeniului de utilizare a unor faze staționare întrebuințate în mod curent în practica cromatografică. În afară de faptul că stabilitatea termică crește, în unele cazuri adaosul de substanțe complexante poate aduce îmbunătățiri în ceea ce privește performanțele acestor faze staționare [4, 5].

Bibliografie

1. TODOR D. Metode fizice de analiză. Centrul de documentare al industriei chimice și petrochimice, I, 1970, p. 105
2. TODOR, D. Analiza termică a mineralelor, Ed. tehnică, București, 1972, p. 31.
3. WENDLANDT, W. WM. Termiceskie metodi analiza, Izdatelstvo „Mir", Moscova, 1978, p. 110.
4. LITEANU, C. și POPESCU, R. În curs de publicare
5. POPESCU, R. și LITEANU, C. În curs de publicare

ntrat în redacție: 25.III.1982

recenzii

S B. BATTALOVA. Fiziko-himiceskie i kataliticeskie svoistva vermikulita. **Proprietățile fizico-chimice și catalitice ale vermiculitului.** Ed. „Nauka" R.S.S. Kazahă, Alma-Ata, 1982, 148 p.

Mineralul vermiculit, cu largă răspîndire în natură, posedă o serie de proprietăți valoroase, care ar putea fi exploatate cu succes în practica industrială. S-au semnalat posibilități de utilizare a vermiculitului în construcții, ca material pentru izolații acustice și termice. Deosebit de interesantă este o gamă de utilizări posibile ale vermiculitului în industria chimică, și anume în calitate de materie primă pentru obținerea unor catalizatori cu activitate și selectivitate ridicată, precum și a unor adsorbanți eficace.

Monografia recenzată cuprinde rezultatele cercetărilor privind proprietățile mineralului vermiculit, propunîndu-se căile de valorificare a acestei materii prime ieftine și accesibile.

Cartea este împărțită în 7 capitole. În capitolul 1 se dau informații generale privind structura vermiculitului, arătîndu-se că acesta face parte din grupa alumosilicaților și se caracterizează prin limite largi de substituție izomorfă. Un interes deosebit prezintă proprietatea vermiculitului de a-și mări volumul de 20—30 ori cînd este încălzit la temperaturi ridicate. În capitolul 2, sînt redate metodele de caracterizare a vermiculitului, și anume: determinarea compoziției chimice, analiza termografică, spectre în IR, analiza roentgenografică. Este descrisă și o metodă nouă de determinare a cationilor de schimb.

Capitolul 3 este consacrat elaborării metodelor de modificare a vermiculitului, problemă deosebit de importantă, deoarece vermiculitul natural nemodificat nu posedă activitate catalitică. Modificarea se realizează cu ajutorul unui tratament termic, al activății cu acid sau al schimbului ionic. Se discută și mecanismul acestei modificări.

Capitolul 4 tratează defectele de structură ale vermiculitelor — adică abaterile față de structura ideală a talcului — și legătura între acestea și capacitatea de schimb cationic. Se discută formulele cristalochimice ale vermiculitelor, valorile sarcinilor negative ale rețelei cristaline în cazul modificării cu acizi, precum și influența diferiților factori asupra capacității de schimb cationic.

Capitolul 5 se referă la rezultatele cercetării proprietăților acide ale diferitelor eșantioane de vermiculit, în comparație cu montmorillonitul, alumosilicatul sintetic roentgenoamorf, silicatul de magneziu, precum și cu catalizatorii industriali pe bază de TiO_2 pentru izomerizarea α-pinenului.

Capitolul 6 are cea mai mare pondere, ocupînd aproape o treime din volumul cărții, și este consacrat cercetării proprietăților catalitice ale diferitelor sorturi de vermiculit în reacția de cracare a hidrocarburilor, comparativ cu activitatea catalizatorului industrial pe bază de alumosilicat sintetic, montmorillonit activat și altele. De asemenea, se studiază activitatea adsorbantă la purificarea produselor petroliere prin îndepărtarea combinațiilor conținînd azot, sulf și oxigen. Se analizează, în mod special, particularitățile desfășurării reacției de izomerizare a α-pinenului catalizată de vermiculit. Selectivitatea vermiculitului în această reacție catalitică se explică prin aceea că suprafața acestui mineral se caracterizează printr-un interval îngust de aciditate slabă, ceea ce îl deosebește de alți catalizatori acizi. Pe baza acestor cercetări se discută mecanismul catalizei cu ajutorul catalizatorilor acizi, mecanismul transformării catalitice a terpenelor, precum și căile și posibilitățile de reglare a puterii centrilor acizi și a selectivității catalizatorilor.

În ultimul capitol sînt descrise rezultatele obținute în cadrul cercetării privind utilizarea vermiculitului ca adsorbent pentru epurarea apelor reziduale de la fabricarea coloranților, cercetări ce au fost verificate la scară industrială. Datorită capacității ridicate de schimb de cationi, vermiculitul poate fi folosit și la epurarea apelor reziduale din industria siderurgică.

Cartea reprezintă o sursă interesantă de informații și de date pentru specialiștii din industria chimică și petrochimică, care lucrează în domeniul catalizei și care folosesc minerale de tip vermiculit în diferite scopuri.

TAMARA AMBRUȘ

VIOREL BRÂNZOI
SOLOMON STERNBERG

Coroziunea unor oţeluri în ape industriale de rafinărie

C.Z. 620.193:669.14.018.8

S-a studiat coroziunea oţelurilor inoxidabile V_{2A}, V_{4A} şi a oţelului carbon OL-37 în ape industriale de rafinărie. Este prezentată, de asemenea, influenţa unor inhibitori organici asupra coroziunii acestor oţeluri. Analiza curbelor curent-potenţial, precum şi a suprafeţei electrodului a arătat felul coroziunii.

The corrosion of stainless steel type V_{2A}, V_{4A} and C-steel type OL-37, was studied in industrial waters from oil distilleries. The influence of organic inhibitors on the corrosion of these steels is presented. The analysis of the current-potential curves led to some discussions concerning the mechanism of corrosion.

Изучена коррозия нержавеющих сталей V_{2A} V_{4A} и углеродистой стали OL-37 в промышленных водах переработки нефти. Показано влияние некоторых органических ингибиторов на процесс коррозии. С помощью анализа кривых ток-потенциала и поверхности электрода был установлен вид коррозии.

Tehnologia de prelucrare primară şi secundară a ţiţeiului conduce la obţinerea unor fracţiuni petroliere cu un conţinut ridicat de apă şi alte substanţe, cum ar fi clorul, sulful, H_2S etc. Prezenţa acestor impurităţi generează procese corosive intense în toate instalaţiile de prelucrare. Din această cauză se impune studierea fenomenelor de coroziune şi alegerea celor mai adecvate măsuri de protecţie a instalaţiilor prin selectarea materialelor de construcţie şi tratarea mediului corosiv.

În prezenta lucrare s-a studiat coroziunea oţelului carbon OL-37 şi a oţelurilor inoxidabile V_{4A} şi V_{2A} în ape provenite din instalaţiile de rafinare a ţiţeiului, precum şi influenţa unor tipuri de inhibitori organici asupra coroziunii acestor oţeluri în apele respective.

Partea experimentală

Rezultatele experimentale au fost obţinute folosind în paralel următoarele metode:

— pierderea în greutate (regim static);
— curbe de polarizare (potenţial-timp);
— observaţii microscopice.

Curbele de polarizare au fost obţinute prin tehnica potenţiostatică şi potenţiodinamică (folosind în acest caz o viteză de baleiere a potenţialului de 30 mV/min). Instalaţia electronică şi celula pentru polarizări electrochimice au fost prezentate într-o lucrare anterioară [1].

Dr. chim. VIOREL BRÂNZOI şi prof. dr. doc. ing. SOLOMON STERNBERG, Institutul politehnic, Bucureşti, Facultatea de utilaj şi ingineria proceselor chimice.

Observaţiile microscopice s-au efectuat asupra eşantioanelor metalice supuse coroziunii mediilor studiate folosindu-se în acest scop microscopul metalografic. Pe baza acestor observaţii s-a stabilit caracterul atacului corosiv: uniform sau localizat.

Compoziţiile metalice examinate în acest studiu au fost prelucrate sub formă de electrozi cilindrici prevăzuţi cu filet interior pentru a putea fi montaţi în suportul de susţinere folosit în încercările electrochimice. Forma cilindrică a fost preferată pentru faptul că asigură o suprafaţă mare şi un număr redus de muchii (cunoscute ca fiind poziţii mai susceptibile la atac). Înaintea fiecărei determinări, eşantioanele au fost şlefuite pe hîrtie metalografică de diferite granulaţii, pînă la obţinerea unor suprafeţe perfect omogene lipsite de defecte mecanice sau striaţiuni. Probele metalice şlefuite şi fixate în suportul de susţinere au fost degresate în benzen la fierbere timp de 5 min pentru îndepărtarea urmelor de grăsimi şi praf abraziv, rămase pe suprafaţă după şlefuire. Trebuie menţionat faptul că la trasarea curbelor de polarizare s-a plecat întotdeauna de la potenţialul mixt al stării staţionare, care, la fel ca şi toate celelalte potenţiale, s-a măsurat în raport cu electrodul saturat de calomel. Pentru fiecare soluţie s-au făcut mai multe determinări pîna cînd s-a obţinut o bună reproductibilitate a rezultatelor. La trasarea curbelor de polarizare s-a ţinut seama de faptul că o polarizare anodică prelungită poate da naştere unor modificări la nivelul asperităţii suprafeţei, ceea ce va duce la o translatare paralelă a pantelor Tafel.

Acest aspect poate fi înlăturat [2, 3] polarizînd electrodul mai întîi catodic şi numai după aceea trasînd curbele anodice, metodă folosită şi în prezenta lucrare.

În tabelul 1 sînt prezentate compoziţiile materialelor din care s-au confecţionat probele metalice şi electrozii de lucru.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA ALIAJELOR FOLOSITE

Componenţi	V_{2A}	V_{4A}	OL-37
Carbon	≤0,01	≤0,01	0,14
Mangan	≤2,0	≤2,0	0,7
Siliciu	≤1,0	≤1,0	0,037
Crom	17–19	16,5–18,5	— —
Nichel	9–11	10,5–12,5	— —
Molibden	—	2,0–2,5	— — —
Sulf	—	—	—
Fosfor	—	—	—
Aluminiu	—	—	—
Alte elemente	>5C=Ti	>5C=Ti	—

Aşa după cum s-a amintit, determinările s-au efectuat în ape industriale de rafinărie şi anume: ape de stripare şi ape rezultate din schimbătoarele de căldură a instalaţiei de desalinare electrică. Apele de stripare au ca principale impurităţi, hidrogenul sulfurat, clorul şi sulful.

S-au folosit doi inhibitori de coroziune indigeni ICl şi IC_2(pe bază de amine alifatice cu masă moleculară mare), preparaţi la Combinatul petrochimic-Brazi, şi doi inhibitori din import, Chimec C_2, pe bază de amine aromatice, şi Chimec 305 (un complex cuproamoniacal şi dispersanţi organici).

Rezultate şi discuţii

În figura 1 sînt prezentate curbele de polarizare anodică ale oţelului inoxidabil V_{2A} şi V_{4A} în ape de stripare, la 25°C.

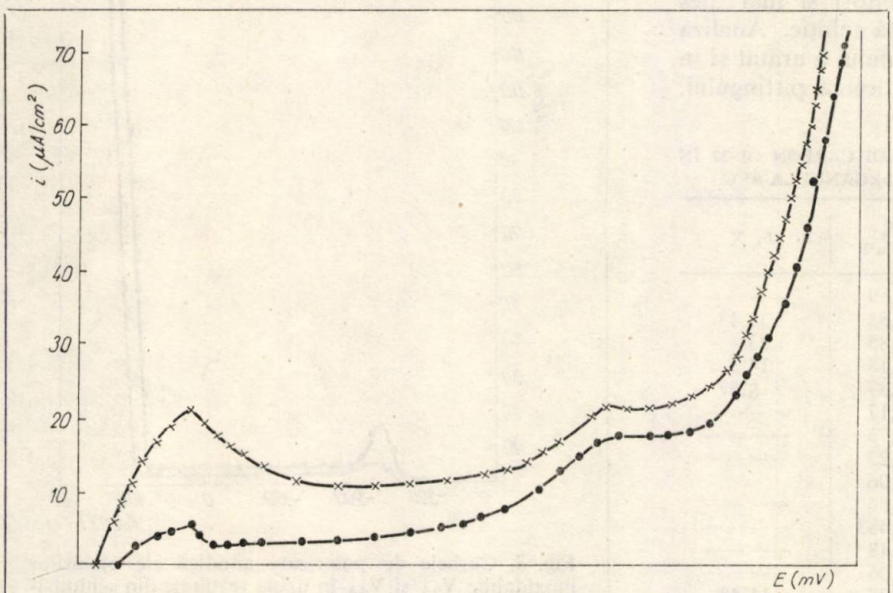


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică ale oţelurilor inoxidabile V_{2A} şi V_{4A} în ape de stripare la 95°C:
(●) — V_{4A} + apă de stripare; (×) — V_{2A} + apă de stripare.

Analizînd curbele de polarizare anodică, se constată că ambele oţeluri se prezintă în stare pasivă pînă la un anumit potenţial (E'_c, respectiv E''_c) cînd se produce o creştere rapidă a curentului.

Observaţiile microscopice efectuate asupra suprafeţei electrodului au arătat producerea pittingului (una dintre cele mai periculoase forme de coroziune). Potenţialul la care se produce creşterea bruscă a curentului de coroziune, poartă numele de potenţial critic de pitting [4]. Comparînd cele două curbe, se poate constata că potenţialul critic de pitting al oţelului V_{4A} este mai pozitiv decît cel pentru V_{2A}, ceea ce indică o stabilitate mai mare a oţelului V_{4A} în aceste ape.

Folosirea celor patru inhibitori nu a condus la rezultate satisfăcătoare. Coroziunea în pitting s-a produs şi în prezenţa lor, obţinîndu-se variaţii nesemnificative pentru valorile curentului de pasivare, ale potenţialului critic de pitting şi ale domeniului pasiv.

În figura 2 sînt prezentate curbele de polarizare anodică ale oţelului carbon tip OL-37 în ape de stripare la temperatura de 95°C, cu şi fără adaos de inhibitori. Spre deosebire de cele două oţeluri inox, oţelul carbon OL-37 nu prezintă nici o tranziţie activ-pasiv, iar viteza de coroziune este destul de mare. Dintre cei patru inhibitori folosiţi, eficienţa cea mai mare o are Chimec C_2 (figura 2 şi tabelul 2). Inhibitorul Chimec 305 şi IC_2 activează procesul de coroziune, în timp ce inhibitorul IC_1 reduce foarte puţin viteza procesului de coroziune. Analizînd comportarea celor trei oţeluri în apele de stripare în prezenţa şi absenţa inhibitorilor, se poate trage concluzia că folosirea oţelului carbon OL-37 şi a inhibitorului Chimic C_2 în doză de 500 p.p.m. ar fi metoda cea mai eficientă.

În continuare, s-a studiat coroziunea celor trei oţeluri în apele rezultate din schimbătoarele de căldură a instalaţiei de desalinare electrică a ţiţeiului. Caracteristicile acestor ape sînt: $pH = 4$, conductivitate 1000 μS, concentraţie Cl^- de 1095,5 mg/dm³, sulf total 500 mg/dm³.

În figura 3 sînt prezentate curbele de polarizare anodică ale oţelurilor inoxidabile V_{2A} şi V_{4A}. În ambele cazuri se constată existenţa tranziţiei activ pasiv, urmată de o creştere rapidă a densităţii curentului de coroziune. Analiza metalografică a suprafeţei electrodului de lucru a arătat producerea pittingului atît în cazul oţelului V_{2A}, cît şi a oţelului V_{4A}. De remarcat faptul că, în cazul ambelor oţeluri există o porţiune pasivă de cel puţin 300 mV şi numai după aceea, curentul creşte brusc, ceea ce indică apariţia atacului localizat. Figurile 4 şi 5 prezintă curbele de polarizare anodică şi catodică ale oţelului carbon OL-37 în apele provenite

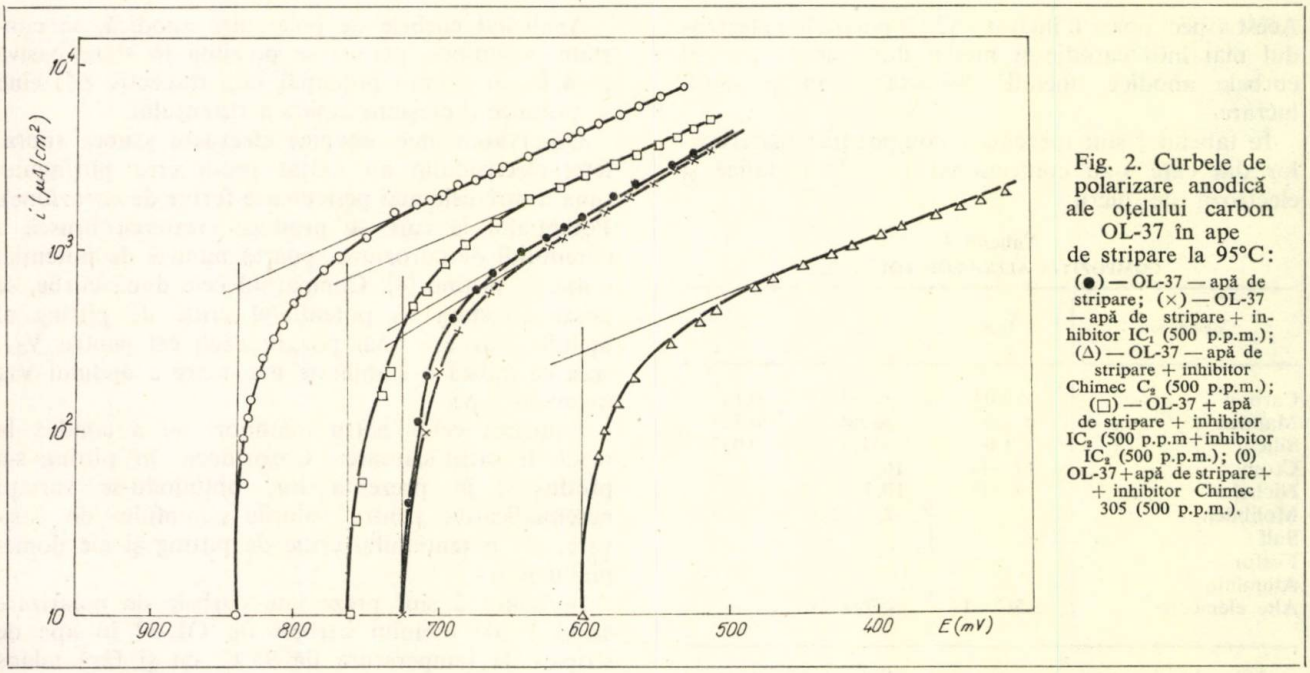


Fig. 2. Curbele de polarizare anodică ale oţelului carbon OL-37 în ape de stripare la 95°C: (●) — OL-37 — apă de stripare; (×) — OL-37 — apă de stripare + inhibitor IC_1 (500 p.p.m.); (Δ) — OL-37 — apă de stripare + inhibitor Chimec C_2 (500 p.p.m.); (□) — OL-37 + apă de stripare + inhibitor IC_2 (500 p.p.m + inhibitor IC_2 (500 p.p.m.); (0) OL-37 + apă de stripare + + inhibitor Chimec 305 (500 p.p.m.).

din instalaţia de desalinare electrică, în absenţa şi prezenţa inhibitorilor şi la temperatura de 95°C. Curbele de polarizare din figura 4 nu prezintă nici o tranziţie activ pasiv pînă la potenţiale şi curenţi foarte mari.

Viteza procesului de coroziune dată de densitatea curentului de coroziune este destul de mare. Faţă de soluţia fără inhibitor, soluţiile cu inhibitorii Chimec C_2 şi Chimec 305 prezintă o scădere a vitezei de coroziune (tabelul 3 şi figurile 4 şi 5). În cazul în care s-a folosit o doză mai mare (1500 p.p.m.) de inhibitor Chimec C_2 (fig. 5), viteza procesului de coroziune a scăzut considerabil. Se poate constata în acest caz şi apariţia tranziţiei activ-pasiv. Inhibitorii IC_1 şi IC_2 nu au avut nici un efect asupra comportării la polarizare a celor trei oţeluri. Aceasta şi datorită faptului că cei doi inhibitori şi mai ales IC_1 se dizolvă foarte greu în această soluţie. Analiza metalografică a suprafeţei electrodului a arătat şi în cazul oţelului carbon OL-37 producerea pittingului.

Tabelul 2

PARAMETRII DE COROZIUNE AI OŢELULUI CARBON OL-37 ÎN APE DE STRIPARE PLUS INHIBITOR ORGANIC LA 95°C

Cantitatea de inhibitor (X p.p.m.)	i_{corr}, μ A/cm²	P, mm/an	K_g, g/m²h	E, %
Fără inhibitor	350	4,14	3,69	— — — —
Chimec C_2 500	240	2,84	2,53	31,43
Chimec C_2 350	270	3,19	2,85	23
Chimec C_2 200	300	3,57	3,18	14,3
Chimec C_2 50	320	3,788	3,37	8,57
IC_2 500	680	8,05	7,17	— — — —
IC_2 350	640	7,577	6,75	— — — —
IC_2 200	590	6,99	6,22	— — — —
IC_2 50	480	5,68	5,06	
Chimec 305 500	660	7,81	6,96	— — — —
Chimec 305 350	615	7,28	6,483	— — — —
Chimec 305 200	520	6,156	5,48	— — — —
Chimec 305 50	385	4,56	4,06	— — — —
IC_1 500	310	3,67	3,27	11,43
IC_1 350	325	3,85	3,43	7,14
IC_1 200	320	3,91	3,48	5,7
IC_1 50	345	4,1	3,64	1,43

Analizînd tabelul 3 şi figurile 4 şi 5 se poate constata că eficienţa cea mai mare o are inhibitorul chimic C_2. Pentru reducerea procesului de coroziune în aceste medii se recomandă folosirea acestui inhibitor în doze de 1 000—1 500 p.p.m. şi înlocuirea (dacă există posibilităţi) a oţelului OL-37 cu oţel inoxidabil V_{4A} sau V_{2A}, deoarece acestea, deşi se corodează în pitting ca şi oţelul carbon OL-37, prezintă totuşi o tranziţie activ-pasiv apreciabilă înaintea atacului localizat.

De asemenea, pentru micşorarea coroziunii se recomandă îndepărtarea (cît mai mult posibil) ionilor de clor, principalii agenţi de coroziune. Se cunoaşte faptul că ionii de clor se adsorb competitiv la inter-

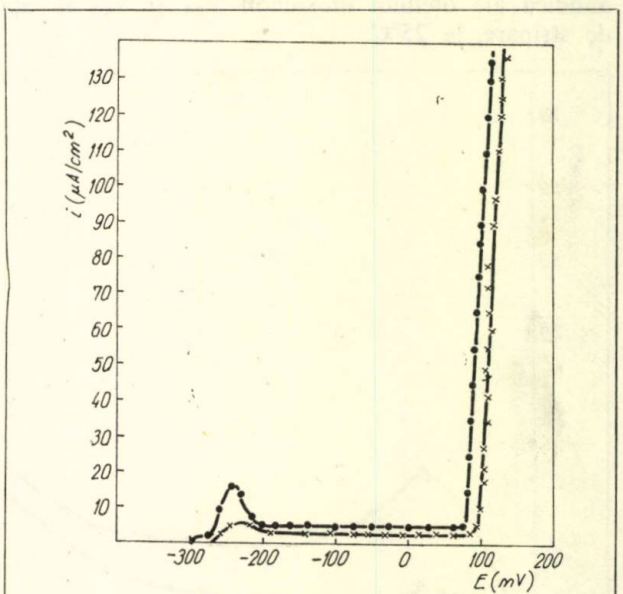


Fig. 3. Curbele de polarizare anodică ale oţelurilor inoxidabile V_{2A} şi V_{4A} în apele rezultate din schimbătoarele instalaţiei de desalinare electrică a ţiţeiului ($apă_{DE}$) la 95°C: (●) — V_{2A} + $apă_{DE}$; (×) — V_{4A} + $apă_{DE}$.

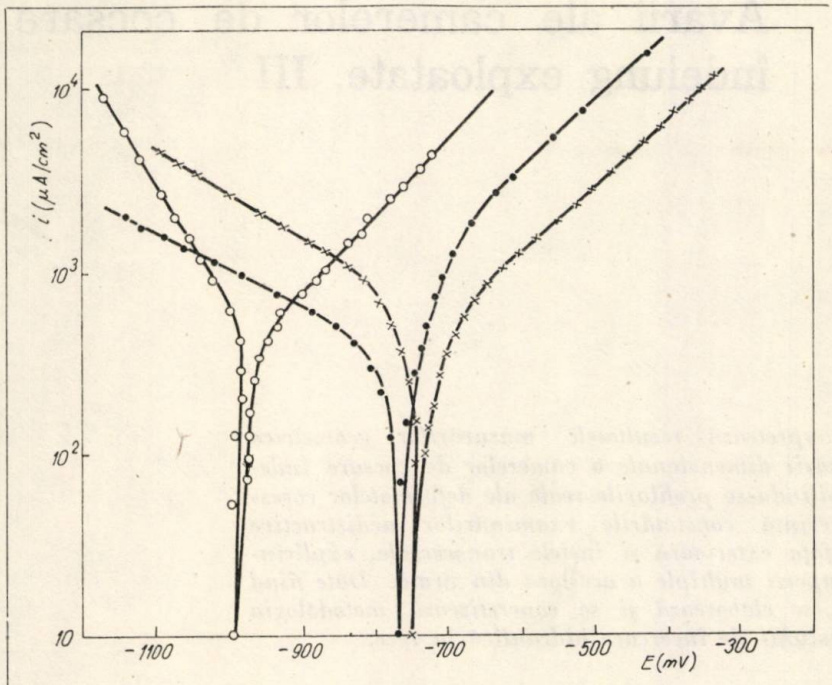


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică şi catodică ale oţelului carbon OL-37 în apă$_{DE}$ la 95°C:
(×) — OL-37 + apă$_{DE}$; (o) — OL-37 + apă$_{DE}$ + inhibitor Chimec C_2 (500 p.p.m.); (●) — OL-37 + apă$_{DE}$ + inhibitor Chimec 305 (500 p.p.m.)

Tabelul 3

PARAMETRII DE COROZIUNE A OŢELULUI CARBON OL-37 ÎN APELE REZULTATE DIN SCHIMBĂTOARELE DE CĂLDURĂ A INSTALAŢIEI DE DESALINARE

Cantitatea de inhibitor, p.p.m.	i_{corr}, μA/cm²	P, mm/an	K_g, g/m²h	E, % eficienţa
Fără inhibitor	800	9,47	8,433	—
Chimec C_2 1000	370	4,38	3,9	53,75
Chimec C_2 500	500	5,9	5,27	37,5
Chimec C_2 300	580	6,87	6,11	27,5
Chimec C_2 100	640	7,577	6,75	20
Chimec 305 500	700	8,3	7,4	12,5
Chimec 305 350	750	8,88	7,9	6,25
Chimec 305 200	765	9,06	8,06	4,38
Chimec 305 50	780	9,23	8,22	2,5
IC_1 500	790	9,35	8,33	1,25
IC_1 350	795	9,4	8,38	0,63
IC_1 200	800	9,5	8,43	—
IC_1 50	800	9,5	8,43	—
IC_2 500	786	9,3	8,3	0,5
IC_2 350	798	9,45	8,4	0,25
IC_2 200	800	9,5	8,43	—
IC_2 50	800	9,5	8,43	—

faţa metal/fază lichidă, spre a forma filme chemisorbite, ce satisfac afinitatea metalului pentru moleculele de oxigen sau apă. Această adsorbţie competitivă reduce bariera de potenţial necesară trecerii metalului din fază metalică în soluţie, ceea ce are ca efect accelerarea dizolvării metalului.

Prezenţa sulfului în aceste ape, la temperaturi şi presiuni ridicate, accelerează de asemenea procesele corosive. Se impune, de asemenea îndepărtarea sulfului şi a hidrogenului sulfurat din soluţii.

Concluzii

În apele de stripare oţelurile inox V_{2A} şi V_{4A} se corodează în pitting. Folosirea celor patru inhibitori organici nu a condus la rezultate satisfăcătoare — valorile curentului de pasivare, ale potenţialului critic de pitting şi ale domeniului pasiv variază nesemnificativ la adiţia acestor inhibitori. Oţelul carbon OL-37 se corodează uniform (însă cu viteză mare) în apele de stripare. Adiţia celor patru inhibitori conduce la următoarele rezultate: Chimec C_2 şi IC_1 reduc viteza procesului de coroziune, în timp ce Chimec 305 şi IC_2 activează procesul de coroziune. Eficienţa cea mai mare o are inhibitorul Chimec C_2 în doză de 500 p.p.m.

În apele rezultate din schimbătoarele instalaţiei de desalinare electrică a ţiţeiului cele trei oţeluri se corodează în pitting.

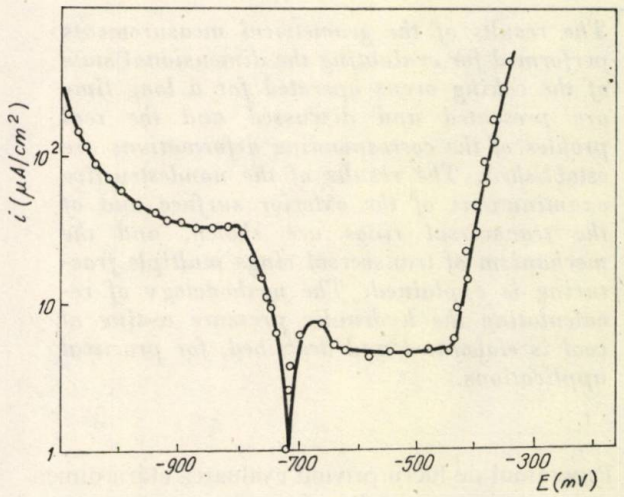


Fig. 5. Curbele de polarizare anodică şi catodică ale oţelului carbon OL-37 în apă$_{DE}$ la 95°C plus inhibitor Chimec C_2 în proporţie de 1500 p.p.m.

Inhibitorii IC_1 şi IC_2 practic nu influenţează procesul de coroziune.

Oţelurile inox V_{2A} şi V_{4A} prezintă un domeniu pasiv de cel puţin 300 mV, în timp ce oţelul carbon OL-37 nu prezintă nici o tranziţie activ-pasiv. În aceste ape se recomandă folosirea inhibitorului Chimic C_2 în proporţie de 1 000—1 500 p.p.m. şi înlocuirea (dacă este posibil) a oţelului carbon cu oţel inox tip V_{2A} sau V_{4A}.

Bibliografie

1. BRÂNZOI, V., Bul. inst. politehnic-Bucureşti, seria chimie — metalurgie, XL nr. 3, 1978, p. 21.
2. HEITZ, E. şi SCHWENK, W. Werkst. Korr., 27, 1976, p. 241.
3. HEITZ, E. Werkst. Korr., 19, 1968, p. 773.
4. GROMOBOY, T. S. şi SHREIR, L. L. Electrochim. Acta, 1973, p. 985.

Intrat în redacţie: 24.XI.1981

ALECSANDRU PAVEL

Avarii ale camerelor de cocsare îndelung exploatate. III

C.Z. 628.749

Se expun și se interpretează rezultatele măsurărilor geometrice privind evaluarea stării dimensionale a camerelor de cocsare îndelung exploatate, stabilindu-se profilurile reale ale deformatelor corespunzătoare. Se prezintă constatările examinărilor nedistructive referitoare la suprafața exterioară și inelele transversale, explicîndu-se mecanismul ruperii multiple a acestora din urmă. Date fiind necesitățile practice, se elaborează și se concretizează metodologia de recalculare a presiunii de încercare hidraulică la rece.

The results of the geometrical measurements performed for evaluating the dimensional state of the coking ovens operated for a long time are presented and discussed and the real profiles of the corresponding deformations are established. The results of the nondestructive examinations of the exterior surface and of the transversal rings are shown, and the mechanism of transversal rings multiple fracturing is explained. The methodology of recalculating the hydraulic pressure testing at cool is elaborated and described, for practical applications.

Излагаются и интерпретируются результаты геометрических измерений размерностей долго эксплуатированных камер коксования, устанавливая реальные профили соответствующих деформаций. Представлены констатирования недиструктивной проверки внешней поверхности и поперечных колец, с объяснением многократного разрыва последних. Учитывая практические нужды разработана и конкретизирована методика перерасчета испытательного гидравлического давления на холоду.

Programul de lucru privind evaluarea stării dimensionale interioare a inclus efectuarea tuturor operațiilor de rutină privind revizia interioară (RI) a camerelor de cocsare și măsurarea diametrului interior tehnologic D_{it} după patru direcții (AB, CD, EF, GH — fig. 9), reciproc perpendiculare cîte două, pentru fiecare virolă cilindrică — în planul sudurilor inelare și în planul transversal al inelelor —, aceasta din urmă fiind urmată de trasarea profilurilor longitudinal (după 2×4 generatoare) și transversal ale mantalei cilindrice deformate ireversibil (remanent, rezidual).

Revizia interioară, efectuată conform prescripțiilor tehnice ISCIR oficiale [6], nu a evidențiat anomalii privind starea suprafeței și a sudurilor și, de asemenea, comportarea camerelor de cocsare față de acțiunea fluidului (mediului) conținut (hidrocarburi și cocs petrolier) și a mediului ambiant.

Pentru fiecare dintre camerele de cocsare, diametrul interior tehnologic D_{it} a fost măsurat, succesiv, în patru planuri longitudinale (AB, CD, EF, GH — fig. 9), fiecare măsurare efectuîndu-se în cîte 65...75 de secțiuni transversale.

Considerînd, în mod convențional, regula semnelor algebrice ilustrată în figura 9 pentru abaterile diametrale $\pm\Delta D$, au fost trasate profilurile reale longitudinale și transversale ale abaterilor respective, atît pentru camera de cocsare nr.1, cît și pentru camera de cocsare nr. 2.

Prelucrarea atentă și interpretarea ca atare a rezultatelor măsurărilor geometrice, referitoare la starea dimensională interioară a camerelor de cocsare, au condus la următoarele concluzii mai importante:

1) abaterile diametrale maximale singulare ale mantalei cilindrice a camerelor respective au avut valorile reprezentative indicate în tabelul 14, în care se vede că:

— pentru camera nr. 1:
max. $\Delta D \equiv \Delta D_{\max\ \max} \in (+59, -80)$ mm; (11)

— pentru camera nr. 2:
max. $\Delta D \equiv \Delta D_{\max\ \max} \in (+62, -85)$ mm; (12)

— pentru ambele camere, în general:
max. $\Delta D \equiv \Delta D_{\max\ \max} \in (+62, -85)$ mm; (13)

Prof. dr. ing. ALECSAND VEL, Institutul de petrol și gaze — Ploiești.

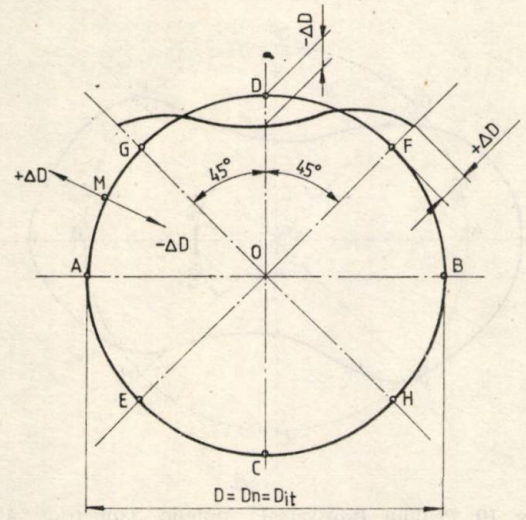


Fig. 9. Planul transversal privind măsurările referitoare la starea dimensională interioară a camerelor de cocsare.

Tabelul 14

ABATERILE DIAMETRALE MAXIMALE ALE MANTALEI CILINDRICE A CAMERELOR DE COCSARE

Camera de cocsare	Nivelul planului transversal	Abaterea diametrală ΔD, măsurată în planul longitudinal, mm				Observaţii
		AB	*CD*	*EF*	*GH*	
Nr. 1	1	+26	−8	−73	+8	Virolă
	8	+59	−39	+7	−57	Virolă
	—	+56	−36	+9	−55	Inel
	9	+55	−36	+7	−56	Virolă
	14	+58	−65	+7	−67	Virolă
	—	+58	−69	+10	−74	Inel
	15	+57	−68	+11	−72	Sudură
	20	+45	−70	+27	−40	Virolă
	—	+46	−69	+27	−32	Inel
	21	+45	−71	+26	−31	Virolă
	22	+43	−80	+20	−26	Virolă
	23	+51	−75	+19	−25	Sudură
	—	+52	−77	+16	−24	Inel
	24	+53	−76	+16	−23	Virolă
	MAX.	+59	−80	+27; −73	+8; −74	—
Nr. 2	5	+50	−71	−40	+16	Virolă
	—	+54	−79	−39	+22	Inel
	6	+56	−70	−44	+28	Virolă
	11	+62	−84	−50	+35	Sudură
	—	+58	−84	−58	+33	Inel
	12	+57	−85	−88	+33	Virolă
	13	+53	−84	−56	+21	Virolă
	14	+50	−79	−57	+37	Virolă
	18	+48	−65	−53	+32	Virolă
	19	+46	−65	−58	+28	Sudură
	20	+31	−63	−50	+45	Virolă
	—	+36	−64	−51	+43	Inel
	21	+35	−65	−52	+43	Virolă
	37	−18	+3	−21	+48	Virolă
	38	−35	+14	+7	+57	Virolă
	—	−10	+4	−8	+35	Inel
	39	−9	+3	−8	+35	Sudură
	MAX.	+62; −35	+14; −85	+7; −58	+57	—

2) pentru toate nivelurile de măsurare în planul transversal, abaterile diametrale au fost neuniforme, nesimetrice, cu semne algebrice contradictorii (atît circumferenţial, cît şi longitudinal), de regulă valorile lor maximale fiind locale şi unilaterale;

3) cele mai mari abateri diametrale au corespuns nivelurilor planurilor transversale aflate în treimea inferioară a camerelor de cocsare, această din urmă constatare putînd fi racordată cu cele consemnate anterior;

4) abaterile diametrale în planurile transversale cu inele sau cu suduri vecine inelelor au fost, în general, comparabile cu cele corespunzătoare planurilor transversale cu virole adiacente, ceea ce nu surprinde, dacă se are în vedere că efectele consolidante ale inelelor respective au dispărut odată cu ruperea acestora;

5) în ipoteza unor abateri diametrale simetrice pentru acelaşi plan longitudinal de măsurare, cînd:

$$\Delta D = 2\,\frac{\Delta D}{2}, \tag{14}$$

profilul transversal al deformatei mantalei camerelor de cocsare ar fi putut fi de tipul celor prezentate exemplificativ în figura 10; însă, măsurările efectuate cu liniarul de 4 m au condus la forme deformate (remanent) ale camerelor de cocsare de alt tip, aşa cum se exemplifică în figura 11, în majoritatea cazurilor distorsiunile $\pm\Delta D$ avînd un caracter local;

6) toate abaterile diametrale, identificate ca atare, au fost de natura unor deformaţii transversale (diametrale) ireversibile, reziduale, remanente, astfel că $\Delta D \rightarrow \Delta D_r$; în ipoteza că, datorită fluajului, deformaţiile respective au apărut şi au evoluat în mod uniform de-a lungul întregii perioade de exploatare, pentru care $\tau_s = 115\,000$ h, rezultă următoarea viteză medie de deformare → viteză medie de fluaj:

$$w_f = \frac{|\Delta D|}{D}\,\tau_s^{-1} = \frac{|\Delta D|}{Dn}\,\tau_s^{-1} =$$

$$= \frac{|\Delta D|}{5\,000 \cdot 115\,000} = 1{,}739 \cdot 10^{-9}\,|\Delta D|, \quad [\text{mm/(mm·h)}] \tag{15}$$

respectiv:

$$w_f = \frac{8\,000\,|\Delta D|}{5\,000 \cdot 115\,000} = 1{,}391 \cdot 10^{-5}\,|\Delta D|, \quad [\text{mm/(mm.an)}] \tag{16}$$

Valorile maximale singulare ale vitezei medii de fluaj, corespunzătoare camerelor de cocsare examinate, au fost cele date în tabelul 15, din care rezultă:

— pentru camera nr. 1:

$$\max.\ w_f \in (1{,}026;\ 1{,}391) \cdot 10^{-7}\ \text{mm/(mm.h)}; \tag{17}$$

— pentru camera nr. 2:

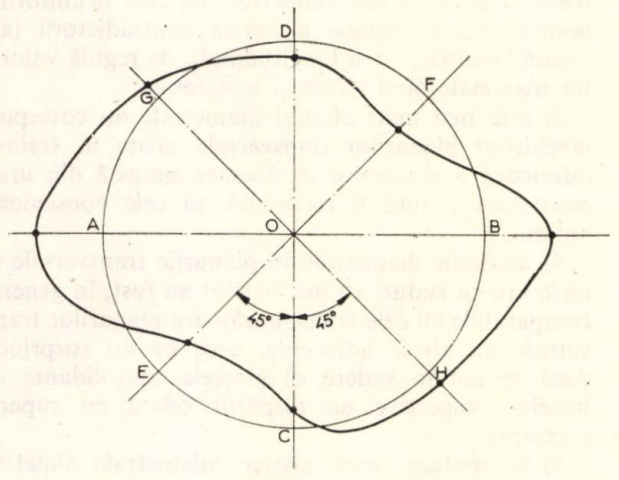
$$\max.\ w_f \in (0{,}991;\ 1{,}478) \cdot 10^{-7}\ \text{mm/(mm.h)}; \tag{18}$$

— pentru ambele camere, în general:

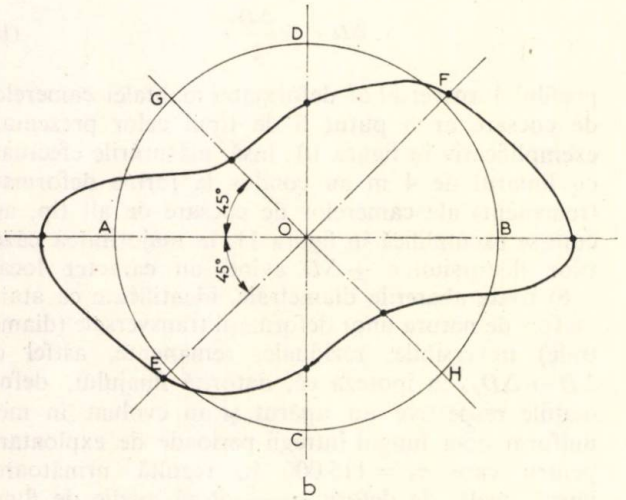
$$\max.\ w_f \in (0{,}991;\ 1{,}478) \cdot 10^{-7}\ \text{mm/(mm.h)}. \tag{19}$$

Aşadar, în majoritatea lor, valorile maximale singulare w_f îndeplinesc condiţia:

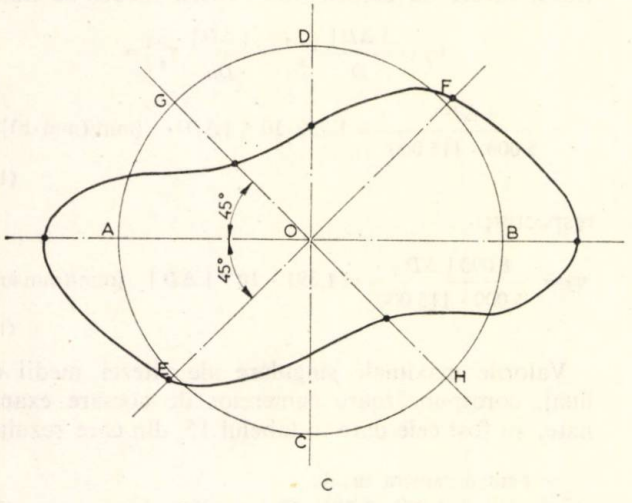
$$\max.\ w_f > 1 \cdot 10^{-7}\ \text{mm/(mm.h)} = 1 \cdot 10^{-7}\ \text{h}^{-1} = 1 \cdot 10^{-5}\,\%/\text{h} \tag{20,}$$



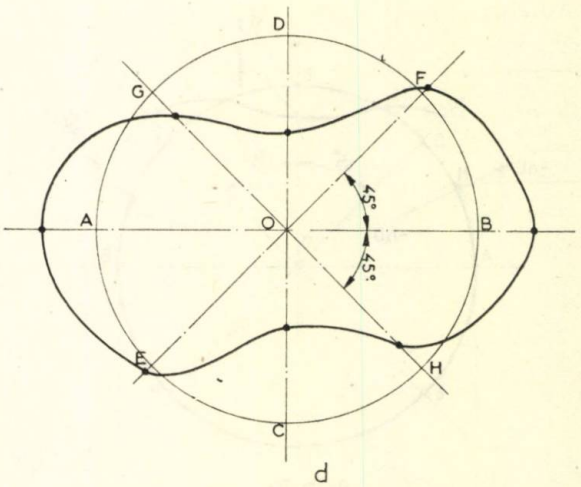
a



b



c



d

Fig. 10. Profilul transversal ipotetic (simetric) al deformatei camerelor de cocsare:

a — corespunde nivelului 1 de măsurare; *b* — corespunde nivelului 7 de măsurare; *c* — corespunde nivelului 15 de măsurare; *d* — corespunde nivelului 22 de măsurare.

Notă. Nivelurile de măsurare sînt poziționate grafic în anexele 10 și 11 din lucrarea [5].

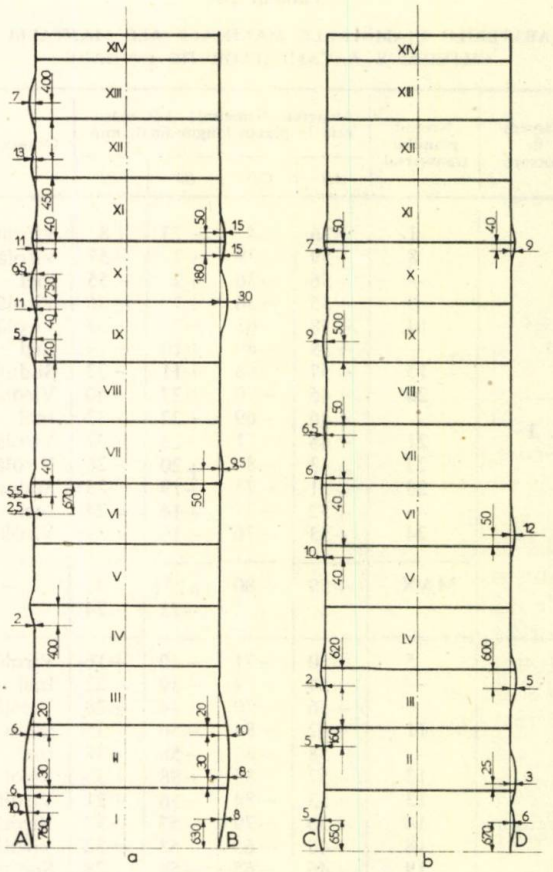


Fig. 11. Deformata reală a camerei de cocsare nr. 1.

Notă. Planurile longitudinale *AB* (a) și *CD* (b) sînt cele marcate ca atare în anexele 10 și 11 din lucrarea [5].

depășindu-se, astfel, viteza convențională de fluaj admisibilă, uneori, cu pînă la aproape 50%.

Programul de lucru a prevăzut, de asemenea, examinarea vizuală 100% a suprafeței exterioare a camerelor de cocsare (după desizolarea acestora) și a stării inelelor transversale, urmărindu-se și consemnîndu-se, în primul rînd, starea sudurilor de haftuire, starea de defecte și forma geometrică a inelelor transversale (fig. 12), starea de defecte și forma geometrică a virolelor cilindrice, apariția și manifestarea unor eventuale fisuri etc.

Lucrările de revizie și examinare vizuală, nedistructivă, efectuate după desizolare în conformitate cu

Tabelul 15

VALORILE MAXIMALE ALE VITEZEI MEDII DE FLUAJ CORESPUNZĂTOARE CAMERELOR DE COCSARE

Camera de cocsare	Nivelul planului transversal	Viteza medie de fluaj $10^7 w_f$, corespunzătoare planului longitudinal, mm/(mm·h)			
		AB	*CD*	*EF*	*GH*
Nr. 1	1	0,452	0,139	1,270	0,139
	8	1,026	0,678	0,121	0,991
	—	0,974	0,626	0,157	0,957
	9	0,957	0,626	0,121	0,974
	14	1,009	1,130	0,121	1,165
	—	1,009	1,200	0,174	1,287
	15	0,991	1,183	0,191	1,252
	20	0,783	1,217	0,470	0,696
	—	0,800	1,200	0,470	0,557
	21	0,783	1,235	0,452	0,539
	22	0,748	1,391	0,348	0,452
	23	0,887	1,304	0,330	0,435
	—	0,904	1,339	0,278	0,417
	24	0,922	1,322	0,278	0,400
	MAX.	1,026	1,391	1,270	1,287
Nr. 2	5	0,870	1,235	0,696	0,278
	—	0,939	1,374	0,678	0,383
	6	0,974	1,217	0,765	0,487
	11	1,078	1,461	0,870	0,609
	—	1,009	1,461	1,009	0,574
	12	0,991	1,478	1,009	0,574
	13	0,922	1,461	0,974	0,365
	14	0,870	1,374	0,991	0,643
	18	0,835	1,130	0,922	0,557
	19	0,800	1,130	1,009	0,487
	20	0,539	1,096	0,870	0,783
	—	0,626	1,113	0,887	0,748
	21	0,609	1,130	0,904	0,748
	37	0,313	0,005	0,365	0,835
	38	0,609	0,024	0,122	0,991
	—	0,174	0,007	0,139	0,609
	39	0,157	0,005	0,139	0,609
	MAX.	1,078	1,478	1,009	0,991

prevederile prescripţiilor tehnice ISCIR C4—73 [6], au evidenţiat următoarele:

1) virolele cilindrice ale mantalei, mai ales cele de la bază, erau puternic distorsionate, prezentînd burduşiri locale de amploare (dintre care numai unele fiind simetrice) şi chiar „efectul de butoi"; distorsiunile corespunzătoare, care confirmau cele ilustrate în figura 11, au fost de tipul *a* la baza mantalei şi de tipul *b* sau *c* în cîmpul mantalei respective (fig. 13);

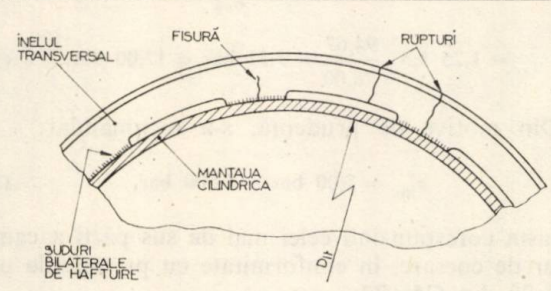


Fig. 12. Detaliu constructiv privind inelele transversale ale camerelor de cocsare.

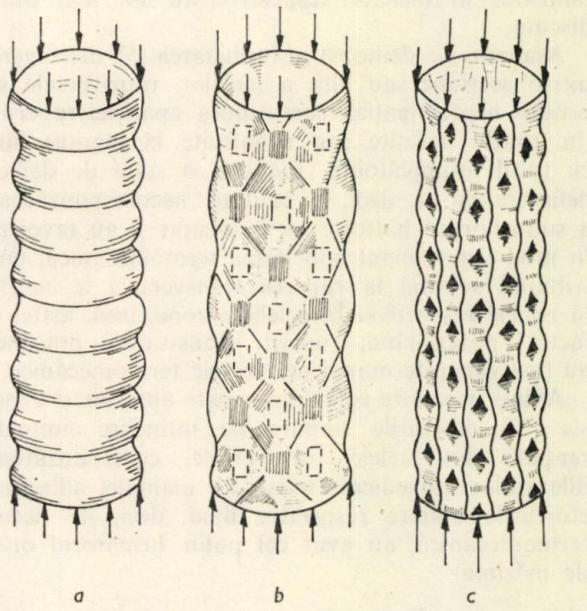


Fig. 13. Formele distorisonate reprezentative ale suprafeţei mantalei cilindrice a camerelor de cocsare: *a* — forma axial simetrică; *b* — forma axial nesimetrică de speţa „tablă de şah"; *c* — forma axial nesimetrică de tip romboidal.

2) suprafaţa exterioară a mantalei cilindrice, în cîmpul său de bază, nu a prezentat nici un fel de anomalii structurale, nedepistîndu-se amorse de avarie (fisuri, coroziuni etc.) sau manifestări incipiente ale unor acţiuni distructive (şocuri termomecanice, oboseală, fluaj etc.);

3) inelele transversale, în totalitatea lor, s-au dovedit a fi distruse ca atare, ele prezentînd un foarte mare număr de zone cu rupturi sau cu fisuri transversale, aşa cum se exemplifică în figura 12 şi tabelul 16; de remarcat faptul că, deşi nici un segment de inel (rupt transversal) nu s-a detaşat complet de peretele mantalei cilindrice, despre un profil geometric cores-

Tabelul 16

STAREA DE DEFECTE A INELELOR TRANSVERSALE ALE CAMEREI DE COCSARE NR. 2

Nr. crt.	Numărul de zone cu rupturi sau cu fisuri transversale (fig. 12)	Observaţii
1	18	Primul inel de la bază
2	8	
3	16	
4	12	
5	19	
6	13	
7	17	
8	12	
9	18	
10	16	
11	13	
12	19	
13	12	
14	17	
15	12	
16	15	
17	13	Ultimul inel de la vîrf

Observaţie. Numerotarea inelelor transversale (de consolidare, de susţinere a sistemului constructiv termoizolant etc.) s-a făcut de la bază către vîrful mantalei camerei de cocsare.

punzător al inelelor respective nu s-a mai putut discuta.

Așa cum s-a demonstrat în lucrarea [5], distrugerea într-o secțiune sau alta a inelelor transversale s-a produs nepreferențial, succesiunea apariției ruperilor (în zonele haftuite sau nehaftuite la manta) fiind cu totul întîmplătoare. Evident, o stare de defecte defavorabilă și, deci, o calitate necorespunzătoare a sudurilor de haftuire au influențat și au favorizat în mod determinant solicitarea termomecanică, contribuind sensibil la ruperea transversală a inelelor în zonele respective. În celelalte zone, însă, astfel de factori neacționînd, ruperile transversale din inele au fost generate numai de efectele termomecanice.

Avînd în vedere cele consemnate anterior și expresia (10), eforturile unitare de întindere circumferențială din inelele transversale, corespunzătoare dilatațiilor împiedicate locale ale mantalei cilindrice, eforturile unitare respective fiind, deci, de natură termomecanică, au avut cel puțin următorul ordin de mărime:

$$\sigma^{t}_{l\,mi} = \frac{\Delta_{r\,mi}}{D_e} E_t \in (76{,}17;\ 213{,}60)\ \text{N/mm}^2, \qquad (21)$$

pentru $E_t \in [17{,}6;\ 19{,}3]\cdot 10^4$ N/mm^2, corespunzător intervalului $t^{i}_{max} \in [300,\ 500]$°C, în cazul oțelului 16Mo3 (conform STAS 2883/3—76).

Așadar, pentru destul de numeroase situații de exploatare, a rezultat (tabelul 9):

$$\sigma^{t}_{l\,mi} > \sigma_{0,2},\ \text{respectiv:}\ \sigma^{t}_{l\,mi} \gg \sigma_a, \qquad (22)$$

ceea ce explică prezența marelui număr al zonelor cu rupturi (tabelul 16), mai cu seamă că $\sigma^{t}_{l\,mi}$ nu depinde de starea structurală și, deci, de forma și dimensiunile profilului inelelor transversale în discuție.

De remarcat faptul că, în afara zonelor cu rupturi, sudurile de haftuire ale inelelor transversale nu au prezentat fisuri sau alte defecte, depistabile în condițiile unei examinări vizuale 100% calificate.

În conformitate cu prevederile programului de lucru, grosimea peretelui mantalei cilindrice a camerelor de cocsare urma să fie măsurată, cu mijloace nedistructive, după patru generatoare opuse (cîte două), în cîte 2...4 puncte aflate în cîmpul aceleiași virole. Din păcate, nu s-au putut efectua măsurările respective, deoarece nu s-a putut asigura dotarea în timp util cu aparatele US corespunzătoare (de tip *D*-meter și *K*-meter).

Întrucît examinările efectuate cu ocazia reviziilor care au privit problemele anterioare nu au depistat deteriorări prin coroziune ale mantalei sau alte diminuări ale grosimii peretelui, în această lucrare se va considera că grosimea de perete a mantalei cilindrice a camerelor de cocsare a fost constantă în timp, avînd următoarea valoare minimă de calcul (se admite $s_c = 0$):

a) la bază: $s = s_1 = 30$ mm;

b) la vîrf: $s = s_1 = 25$ mm.

Programul de lucru a prevăzut, totodată, efectuarea încercărilor de presiune hidraulică la rece, pentru camerele de cocsare, în conformitate cu prevederile prescripțiilor tehnice ISCIR în vigoare [6].

Se cunoșteau următoarele date: materialul de bază — echivalent cu oțelul 16Mo3 — STAS 2883/3—76; presiunea de calcul (pct. 69 din C4—73) — $p = p_m = 3{,}5$ bar $= 0{,}35$ N/mm^2; temperatura de calcul (pct. 67 din C4—73) — $t = 500$°C; caracteristicile mecanice ale oțelului 16M03 (conform STAS 2883/3—76)— $\sigma^{20}_r = R^{20}_m =$ min. 430 N/mm^2, $\sigma^{20}_{0,2} = R^{20}_{p\,0,2} =$ $=$ min·265 N/mm^2, $\sigma^{500}_{0,2} = R^{500}_{p\,0,2} = 142$ N/mm^2, $\sigma^{500}_{1/100\,000} = R^{500}_{1/100\,000} = 78$ N/mm^2 și $\sigma^{500}_{r/100\,000} = R^{500}_{r/100\,000} = 93$ N/mm^2; coeficienții de securitate, tehnică → siguranță — $c_r = C_{s2} = 2{,}6$, $c_c = C_{s1} = 15$, $c_f = C_{f2} = 1{,}0$ și $c_d = C_{f1} = 1{,}5$ (conform cu pct. 160 și 161 din C4—73).

Rezistențele (eforturile unitare) admisibile corespunzătoare (conform cu pct. 160 și 161 din C4—73) erau:

$$\sigma_{a1} = f_{a1} = \frac{\sigma^{500}_{0,2}}{c_c} = \frac{142}{1{,}5} = 94{,}67\ \text{N/mm}^2, \qquad (23)$$

sau:

$$\sigma_{a1} = f_{a1} = \frac{\sigma^{20}_r}{c_r} = \text{min.}\ \frac{430}{2{,}6} = \text{min.}\ 165{,}38\ \text{N/mm}^2, \qquad (24)$$

deci:

$$\sigma_{a1} = f_{a1} = 94{,}67\ \text{N/mm}^2, \qquad (25)$$

această din urmă valoare fiind comparabilă cu cea menționată în tabelul 9 pentru $t = 482$°C și

$$\sigma_{a2} = f_{a2} = \frac{\sigma^{500}_{r/100\,000}}{c_d} = \frac{93}{1{,}5} = 62{,}00\ \text{N/mm}^2, \qquad (26)$$

sau:

$$\sigma_{a2} = f_{a2} = \frac{\sigma^{500}_{1/100\,000}}{c_f} = \frac{78}{1{,}0} = 78{,}00\ \text{N/mm}^2, \qquad (27)$$

deci:

$$\sigma_{a2} = f_{a2} = 78{,}00\ \text{N/mm}^2, \qquad (28)$$

această din urmă valoare fiind cu mult și inexplicabil* mai mică decît cea menționată în tabelul 9 pentru $t = 482$°C.

Conform cu pct. 72 din C4—73, presiunea de încercare hidraulică, recalculată, a camerelor de cocsare a avut următorul ordin de mărime:

$$p^{r}_{inc} = 1{,}25\, p\, \frac{\sigma_{a1}}{\sigma_{a2}} =$$

$$= 1{,}25\cdot 3{,}5\cdot \frac{94{,}67}{78{,}00} = 5{,}31\ \text{bar} \ll 12{,}00\ \text{bar}. \qquad (29)$$

Din motive de prudență, s-a recomandat:

$$p^{r}_{inc} = 7{,}00\ \text{bar} < 12{,}00\ \text{bar}, \qquad (30)$$

aceasta corespunzînd celei mai de sus părți a camerelor de cocsare, în conformitate cu prevederile pct. 68—70 din C4—73.

---

* Pentru sursa [6].

Notații

ΔD reprezintă abaterile (diametrale) față de diametrele (nominale) de referință, mm;

ΔD_r — deformația diametrală reziduală (remanentă, ireversibilă), mm;

max. $\Delta D \equiv \Delta D_{\max\max}$ — valorile maximale singulare ale celor mai mari abateri diametrale ΔD, mm;

$\sigma^t_{l\,mi}$ — efortul unitar inelar, de natură termică, din mantaua cilindrică (compresiune) și din inelele transversale (întindere) ale camerelor de cocsare, datorit unor dilatații împiedicate locale ale mantalei respective, N/mm²;

$E = E_t$ — modulul de elasticitate longitudinal (modulul lui Young) al materialului pe bază al mantalei cilindrice și, respectiv, al inelelor transversale, la temperatura de calcul corespunzătoare, N/mm²;

p^r_{inc} — presiunea de încercare hidraulică recalculată, bar;

w_f — viteza de fluaj, %/h, mm/(mm·h), h^{-1} sau %/an, mm/(mm.an), an^{-1};

c_r, c_c, c_f, c_d — coeficienții de securitate tehnică (siguranță) față de rezistența de rupere, limita tehnică de curgere, limita tehnică de fluaj și rezistența tehnică de durată.

Bibliografie

6. C4-73. Prescripții tehnice pentru proiectarea, execuția, instalarea, exploatarea, repararea și verificarea recipientelor metalice stabile sub presiune. Retipărire cu modificările aduse în 1975—1977. Ediție oficială. București, MATM-OID-ISCIR, 1977.

Intrat în redacție: 13.I.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. U. Uranium. Supplement Volume A 4. Behaviour of Uranium Fuels in Nuclear Reactors. Reprocessing of Spent Nuclear Fuels. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. U. Uraniu. Volum suplimentar A 4. Comportarea uraniului combustibil în reactoarele nucleare. Prelucrarea combustibililor nucleari uzați.** Springer Verlag, Berlin, 1982.

Volumul recenzat tratează două probleme tehnologice de mare importanță pentru energetica nucleară: comportarea combustibilului nuclear în reactor și prelucrarea combustibilului uzat pentru recuperarea uraniului nefisionat și separarea materialelor formate în cursul procesului. În timpul funcționării reactorului elementele combustibile suferă transformări fizice și chimice, iar iradierea puternică cu neutroni la care sînt supuse influențează puternic proprietățile de care depinde comportarea materialelor fisionabile. Astfel, se modifică conductibilitatea termică, au loc procese de umflare, se produc crăpături în materialul fisionabil solid, iar gradientul mare de temperatură în elementele combustibile produce modificări în structura și proprietățile fizico-mecanice ale acestora. În volum sînt apoi tratate aspecte legate de prelucrarea combustibilului uzat din reactoarele cu ciclu uraniu-toriu și cu uraniu-235 îmbogățit; cele cu ciclu uraniu-plutoniu au fost tratate în volumele tratatului Gmelin consacrate elementelor transuranice. Primul capitol al lucrării, „Comportarea uraniului combustibil în reactoarele nucleare", tratează combustibilii pe bază de oxizi, carburi și nitruri de uraniu, discutînd aspecte foarte diverse, ca efectele fragmentelor de fisiune asupra rețelei cristaline a combustibilului nuclear, comportarea mecanică (elasticitate, fractură), proprietățile termice (conductibilitate, expansiune termică, comportarea produșilor de fisiune) și degajarea gazelor de fisiune (concentrația produșilor de fisiune, produși volatili și gazoși, formarea de bule și migrarea lor, eliminarea gazelor), schimbarea dimensiunilor indusă de iradiere și temperatură, creșterea densității prin sinterizare, restructurarea elementelor combustibile (apariția de crăpături, creșterea granulelor, modificarea porozității materialului combustibil), schimbări în stoichiometrie, interacțiuni cu materialul de căptușire a reactorului și împachetare a barelor, comportarea barelor de combustibil cu defecte, compatibilitatea combustibilului nuclear cu materiale metalice și de altă natură, procese de coroziune. Toate aceste date sînt de maximă importanță în proiectarea, exploatarea și întreținerea reactoarelor nucleare ca și în elaborarea măsurilor de prevenire a unor accidente și înlăturarea lor.

Capitolul 2 „Prelucrarea combustibilului nuclear uzat" tratează procedeele referitoare la combustibilii bazați pe uraniu-235 îmbogățit și pe sistemul ^{232}Th-^{233}U. În primul caz se discută probleme legate de depozitarea, demontarea și dizolvarea chimică a barelor de uraniu epuizate, folosirea extracției cu solvenți și prelucrarea prin procese pirometalurgice. În cazul sistemului toriu—uraniu se tratează aplicarea ciclului toriului pentru producerea energiei (reactoarele nucleare care folosesc toriu, acumularea actinidelor în ciclul toriului) clasificarea metodelor de prelucrare, compoziția elementelor combustibile iradiate, demontarea barelor combustibile, dizolvarea lor chimică, separarea chimică a produșilor de fisiune și iradiere cu neutroni prin extracție cu solvenți (cetone, eteri, amine, reactivi organofosforici), prelucrarea prin procesul Thorex (acid azotic-TBP-petrol), separare prin procese de schimb ionic și cromatografie, prelucrare prin procedee bazate pe volatilizarea halogenurilor sau pe procese pirochimice, fabricarea elementelor combustibile de uraniu-233 recirculat. Datele prezentate sînt indispensabile specialiștilor implicați în prelucrarea combustibilului nuclear uzat și recircularea materialului fisionabil recuperat.

Ambele capitole ale lucrării prezintă un interes incontestabil în aplicarea tehnologiilor de exploatare a reactorilor nucleari în scopuri energetice. Volumul reflectă stadiul cunoștințelor în acest domeniu la nivelul anului 1979, deci foarte recent, și prelucrează o foarte vastă literatură, greu accesibilă, care a avut circulație restrînsă pînă în prezent. La începutul volumului se prezintă o listă de publicații cu caracter general și monografic, iar fiecare capitol este bogat documentat cu trimiteri la publicații originale răspîndite în numeroase reviste de specialitate, precum și rapoarte interne ale unor organisme nucleare naționale și internaționale. Volumul conține numeroase tabele, diagrame și ilustrații, deosebit de importante prin informațiile detaliate pe care le conțin.

Autorii volumului, un grup de specialiști din industria și cercetarea nucleară, condus de dr. C. Keller de la Centrul de Cercetări Nucleare din Karlsruhe, au făcut un mare serviciu specialiștilor care lucrează în proiectarea și exploatarea reactoarelor nucleare, sintetizînd un număr mare de date, adeseori contradictorii, prelucrînd o literatură vastă și sistematizînd informațiile într-o prezentare clară, logică și accesibilă. Volumul este unic în sensul că nici o altă publicație anterioară nu conține un asemenea volum de date despre comportarea și prelucrarea combustibilului nuclear.

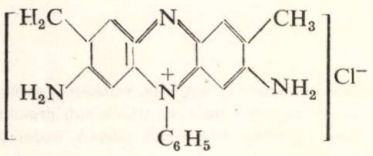
I. HAIDUC

scurte comunicări

LUMINIȚA PĂUNESCU

Compuși ai safraninei O cu derivați anorganici

Safranina O, așa cum s-a prezentat in detaliu într-un articol anterior [1], este o fenazină cu un substituent fenil la unul dintre atomii de azot ai nucleului central:



În soluție apoasă, safranina O există sub forma unui cation, putînd deci reacționa cu substanțe ce se prezintă în condiții similare sub forma unor anioni.

Partea experimentală

S-a utilizat safranina O produsă de Difco Lab., West Molesey, Surrey, U.K., ca și: $K_2[CdI_4]$; $K_2[HgI_4]$; $K_3[BiI_6]$; $Na[BiO_3]$; $Na_2[CrO_4]$; $K_2[Cr_2O_7]$; $(NH_4)[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$; $(NH_4)_2[MoO_4]$; $H_3[PMo_{12}O_{40}]$; $H[IO_4]$; $K[MnO_4]$; $H_6[H_2W_{12}O_{40}]$; $H_4[SiW_{12}O_{40}]$; $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$; $H_2[PtCl_6]$; $K_2[U_2O_7]$. Reactanții s-au folosit în soluție apoasă de concentrație 10^{-1}M, mediul de lucru fiind acid (HCl 2N, pH = 1−2), cu excepția reacțiilor cu $Na[BiO_3]$; $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$; $K[MnO_4]$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$ care reacționează numai la pH = 6−7; pentru compusul cu U(V), UO_3^{2+} de la care se pornește este trecut mai înîi în $U_2O_7^{2-}$ la pH = = 12,3, după care acesta poate reacționa cu safranina O. Ca urmare a reacției ce a avut loc după amestecarea soluțiilor, se obțin niște precipitate care se filtrează, se spală cu apă, alcool și foarte puțin eter și ulterior se usucă în vid la temperatura camerei.

Analiza elementară a substanțelor obținute este prezentată în tabelul 1. Rezultatele concordă cu cele calculate, conducînd la raportul de combinare prezentat pentru compușii obținuți, conform tabelei 1.

Substanțele preparate sînt insolubile în apă, acetonă, cloroform, eter etilic, tetraclorură de carbon, benzen, nitrobenzen, alcool butilic normal, alcool izopropilic, acetat de butil, solubile în 1,2-dicloretan, metiletil cetonă, ciclohexanonă, alcool metilic, alcool etilic, foarte solubile în propilen glicol, dimetilsulfoxid, dimetilformamidă și dioxan. Se poate observa că unii compuși preparați păstrează în soluție raportul molar constatat în stare solidă, de exemplu: [SH] $[MnO_4]$ (fig. 1), însă pentru o altă categorie, apar deosebiri. Astfel, de exemplu, compusul safraninei O cu molibdatul apare în stare solidă corespunzător formulei [SH]H $[MoO_4]$, pe cînd în soluție corespunde raportului molar SH^+: MoO_4^{2-} 2:1 (fig. 2).

Dr. ing. LUMINIȚA PĂUNESCU, Institutul politehnic — Iași, Facultatea de tehnologie chimică.

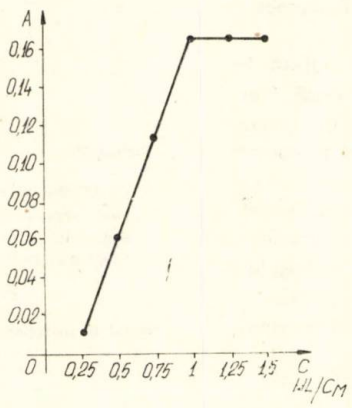


Fig. 1. Curba raporturilor molare $S \cdot H^+ — MnO_4^-$ (λ = 530 nm).

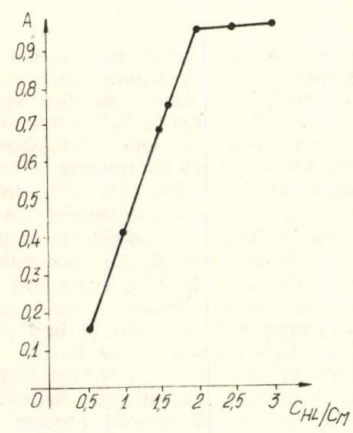


Fig. 2. Curba raporturilor molare $S \cdot H^+ — MoO_4^{2-}$ (λ=530 nm).

În scopul obținerii informațiilor privitoare la natura substanțelor preparate, au fost înregistrate spectrele lor în IR, folosind un spectrofotometru Perkin Elmer IR 577 (200−4000 cm^{-1}), un spectrofotometru Perkin Elmer IR 377 (400−4000 cm^{-1}) și un spectrofotometru Zeiss Spekord IR 71 (700−4000 cm^{-1}), folosind tehnica pastilării în bromură de potasiu de puritate spectrală. Utilizînd datele existente în literatură [2−7], s-au putut face atribuirile benzilor, rezultatele fiind trecute în tabelul 1. Spectrele în domeniile UV și vizibil au fost înregistrate cu un spectrofotometru Unicam SP-800 B, și cu un spectrofotometru Zeiss-Spekord UV-VIS, folosind ca solvent dioxanul. Rezultatele au fost de asemenea trecute în tabelul 1.

Rezultate și discuții

Safranina O are două grupări aminice primare, lucru înveterat de prezența celor două benzi în regiunea 3 500−3 050 cm^{-1} (literatură amine primare [7], una între 3 310−3 300 cm^{-1}, cealaltă între 3 180−3 150 cm^{-1}; legătura C=N (în complecșii azaderivaților la 1 592−1 610 cm^{-1} și 1 518−1 520 cm^{-1} cu unele variații sau suprapuneri [8] este prezentă în toți compușii preparați. Pentru toate produsele sintetizate, se observă existența benzilor caracteristice fenazinei, precum și deplasările benzilor caracteristice compușilor folosiți.

Să considerăm, de exemplu, compusul format între safranina O și $K_2[HgI_4]$; acesta prezintă banda caracteristică HgI_4^{2-}, dar deplasată de la 375 cm^{-1} pentru anion [9] la 430 cm^{-1} în noul compus (deci cu 55 cm^{-1}). În ceea ce privește compusul safraninei O cu sarea Reinecke, se constată că dacă literatura [10] indică pentru M−N=C=S banda de la aproximativ 820 cm^{-1}, aceasta apare și în noul compus obținut la 830 cm^{-1}, iar banda de la 2 083−2 060 cm^{-1} dată de literatură [11] pentru Cr−N*=C−S se regăsește în compus la 2 050−2 040 cm^{-1}. Caracteristica grupării SCN^- prezentată de literatură [12] la 2 160−2 040 cm^{-1}, respectiv 490−420 cm^{-1}, apare în noul produs la 2 050−2 040 cm^{-1} (bandă foarte puternică, poate datorită suprapunerii cu cea datorată Cr−N+=C−S), respectiv 450−430 cm^{-1}. Și, în sfîrșit, prezența legăturii Cr−N (dată pentru anion în literatură [12] la 492 cm^{-1}) este observată la 484−465 cm^{-1}.

Apariția în numeroase cazuri a unei puternice colorații la reacția dintre doi compuși incolori sau slab colorați este binecunoscută. Efectul în general este atribuit unei asocieri nereversibile a moleculei originale într-un raport bine definit, de cele mai multe ori, 1:1. Cum însă, safranina O prezintă o puternică fluorescență produsă probabil de gruparea C=N, pentru a conchide asupra compușilor preparați, și ei colorați, au fost făcute spectrele în UV-viz., care au dus la concluzia existenței, în conformitate cu literatura [13], a stării singlet excitate cea mai joasă $^1(II—II^*)$ (în care ^1L_a este modificat ca urmare a substituției) și nu a celei $^1(n—II^*)$ ca în fenazina simplă, căci aceasta ar duce la o totală lipsă de fluorescență. Existența electronilor de nelegătură în moleculă joacă un rol predominant în determinarea proceselor electronice intramoleculare și a proprietăților luminiscente. Pornind de la ideea că orice reacție între un acid Lewis și o bază Lewis, care implică formarea unei legături coordinative este o reacție de formare a complecșilor, indiferent dacă partenerii sînt ambii compuși organici, sau unul este organic și celălalt anorganic, se poate considera și în cazul preparării noilor substanțe că se formează niște complecși. Și pentru acești complecși

Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ A COMPUŞILOR PREPARAŢI CU SAFRANINA O (MEDIA A TREI DETERMINĂRI, EROAREA NEDEPĂŞIND ±0,5%)

Compus	Metodă de analiză metal	Metal		N		C		H	
		calculat, %	găsit, %	calculat, %	găsit, %	calculat, %	găsit, %	calculat, %	găsit, %
$[S.H]_2[CdI_4]$	Cd iodometric	8,98	8,21	8,95	8,62	38,40	38,61	3,06	3,00
$[S.H]H[HgI_4]$	Hg iodometric	19,57	19,11	5,46	5,46	23,44	23,12	1,96	1,69
$[S.H]_3[BiI_6]$	Bi complexonometric	10,90	10,11	8,77	8,35	37,59	37,20	2,99	3,07
$[S.H]\ [BiO_3]$	Bi complexonometric	36,51	36,39	9,78	9,22	41,96	42,15	3,34	3,18
$[S.H]H[CrO_4]$	Cr gravimetric (Cr_2O_3)	12,02	11,77	12,95	12,18	55,55	55,90	4,66	4,32
$[S.H]H[Cr_2O_7]$	Cr gravimetric (Cr_2O_3)	19,53	19,46	10,52	10,47	45,11	45,30	3,78	3,24
$[S.H]\ [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$	Cr gravimetric (Cr_2O_3)	8,20	8,02	22,10	21,63	45,48	45,12	3,97	4,11
$[S.H]H[MoO_4]$	Mo bicromatometric	20,14	19,69	11,76	11,71	50,42	49,98	4,23	4,55
$[S.H]_3\ PMo_{12}O_{40}]$	Mo bicromatometric	41,58	42,06	6,07	6,05	26,02	26,14	2,07	1,95
$[S.H]_4H_2[H_2W_{12}O_{40}]$	W gravimetric (WO_3)	53,63	53,18	5,44	5,33	23,35	24,00	1,96	1,77
$[S.H]_4[SiW_{12}O_{40}]$	W gravimetric (WO_3)	53,34	52,92	5,41	5,09	23,23	23,50	1,85	1,91
$[S.H]\ [IO_4]$				11,06	10,97	47,44	47,93	3,78	3,22
$[S.H]\ [MnO_4]$	Mn complexonometric	12,64	12,31	12,90	12,17	55,30	54,90	4,40	4,53
$[S.H]_3[Fe(CN)_6]$	Fe complexonometric	4,82	4,55	21,77	21,48	68,44	68,10	4,96	4,21
$[S.H]_3[Fe(C_2O_4)_3]$	Fe complexonometric	4,41	4,22	13,27	12,91	62,60	62,83	4,53	4,69
$[S.H]_3[Co(NO_2)_6]$	Co complexonometric	4,58	4,78	19,68	19,76	56,24	55,98	4,48	4,23
$[S.H]H[PtCl_6]$	Pt gravimetric (Pt)	26,93	26,47	7,73	7,90	33,16	33,54	2,64	2,88
$[S.H]_2[U_2O_7]$	U permanganometric	39,05	38,75	9,19	9,14	39,41	39,00	3,14	2,97

obținuți, în care derivatul fenazinic se prezintă în formă cationică, conform ilteraturii [14] se constată în spectrele UV-viz. existența benzilor caracteristice partenerilor de reacție cu deplasările corespunzătoare, datorită reacției ce a avut loc, precum și a unor benzi noi, care atestă formarea complecșilor respectivi.

Pentru complecșii metalici considerați, complecși tip perechi ionice, ionul ce conține metalul modifică spectrul ligandului cam în același mod cu protonarea, adică este vorba de o deplasare foarte mică a benzilor, greu observabilă, așa încît banda de transfer de sarcină, vizibilă de obicei în UV, va suferi imperceptibile deplasări aici, sau, datorită tranziției ML (aceasta datorită electronilor neparticipanți ai azotului fenazinic), vor apărea deplasări spre vizibil, eventual rezultînd suprapuneri cu tranzițiile d—d din această zonă. Sînt edificatoare combinațiile: $[SH]_3\ [BiI_6]$ $[SH]^+Cl^-$: 243, 277, 523 nm; K_3BiI_6: 265, 290, 457 nm; complex: (237), 282, 366 — bandă nouă —, 527 nm), $[SH]\ [MnO_4]$ ($KMnO_4$:256, (274); complex: 241, 540 nm — bandă nouă —), $[SH]_2\ [U_2O_7]$ ($U_2O_7^{2-}$:244, 312 nm; complex: 242, 278, 545 — bandă puternică —) (în paranteză sînt dați umerii). Creșterea gradului de covalență duce la deplasarea spre UV care apare, deși foarte slabă, la compusul $[SH]_4\ [SiW_{12}O_{40}]$, de exemplu, realitatea acestei afirmații fiind dovedită și de stabilitatea foarte accentuată nu numai a acestui compus, ci și a tuturor celorlalți preparați. În toate spectrele în UV se constată prezența absorbției în domeniul 200—268 nm, caracteristic inelului benzenic [15]. Luînd în considerare spectrele, atît cele în IR, cît și cele în UV-viz., se constată că cei mai mulți complecși metalici au preponderentă legătura ionică în formarea complexului ($[SH]_3\ [BiI_6]$; $[SH]H\ [Cr_2O_7]$; $[SH]\ [Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$; $[SH]_3\ [Fe(CN)_6]$; $[SH]_3\ [Co(NO_2)_6]$; $[SH]_2\ [U_2O_7]$), deși există și complecși metalici cu legătură preponderent covalentă în formare ($[SH]_4\ [SiW_{12}O_{40}]$). Dat fiindcă numeroși complecși prezintă benzi noi (se menționează numai benzile accentuate, ex: banda de la 366 nm în $[SH]_3\ [BiI_6]$, cea de la 500 nm în $[SH]H[CrO_4]$) care denotă un transfer de sarcină, se poate conchide că acești complecși obținuți se pot încadra în categoria complecșilor cu transfer de sarcină.

Bibliografie

1. PĂUNESCU, L., Lucrare trimisă spre publicare
2. KATRITZKI, A. R., Quart. Revs. (London) **13**, 1959, p. 353.
3. BELLAMY, L. J., „The Infrared Spectra of Complex Molecules" (2-nd Edition) Methuen, London 1958, p. 277.
4. GAGNON, P. E., KEIRSTEAD, K. F., NEWBOLD, B. T., Can. J. Chem. **35**, 1957, p. 1423.
5. PERKAMPUS, H. H., BAUMGARTEN, E., Z. Electrochem. **64**, 1960, p. 951.
6. TEUBER, H. J., STEIGER, G., Chem. Ber. **88**, 1955, p. 802.
7. AVRAM, M., MATEESCU, GH. D., „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică" Ed. tehnică, București, 1966.
8. STAMMER, C., TAURINS, A., Spectrochim. Acta **19**, 1963, p. 1625.
9. DELWAULLE, M. L., Bull. Soc. Chim. (France) 1955, p. 1294.
10. LEWIS, J., NYHOLM, R. S., SMITH, P. W., J. Chem. Soc. 1961, p. 4590.
11. FUJITA, J., NAKAMOTO, K., KOBAYASHI, M., J. Am. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 3295.
12. NAKAMOTO, K., „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" J. Willey and Sons Inc., New York, London, 1966.
13. PERKAMPUS, H. H., KORTUM, K. K., Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **56**, 1967, p. 73.
14. PERKAMPUS, H. H., KORTUM, K. K., Z. Analyt. Chem. **190**, 1962, p. 111.
15. BALOESCU, C., STERESCU, M., „Metode spectrofotometrice de absorbție aplicate la controlul medicamentelor" Ed. medicală, București, 1975.

Intrat în redacție: 20.III.1982

recenzii

A. T. BALABAN, M. BANCIU, I. POGANY: **Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică.** Editura științifică și enciclopedică, București 1983, 287 pag.

Lucrarea recenzată poate fi considerată o continuare a cărții „Metode fizice în chimia organică" apărută în anul 1972 în aceeași editură și avîndu-i ca autori pe I. Pogany și M. Banciu

Această nouă apariție editorială amplifică cunoștințele acumulate în ultima perioadă de timp, în legătură cu teoriile metodelor fizice spectrale care și-au găsit multiple aplicații în cercetarea științifică din domeniul chimiei organice: spectrometria în infraroșu, (IR), spectrometria în ultraviolet și vizibil (UV—VIZ), spectrometria de rezonanță magnetică nucleară protonică (^1H — RMN) spectrometria de rezonanță nucleară a carbonului 13 (^{13}C — RMN) și spectrometria de masă, (SM), fiind totodată un prețios îndreptar practic pentru specialiștii chimiști organicieni, care lucrează în cercetarea științifică sau în marea industrie chimică organică.

Față de metodele chimice clasice de elucidare a unei structuri chimice necunoscute, prin degradări, sinteze, combustie și relevarea unor proprietăți chimice caracteristice structurii propuse, metodele fizice spectrale au evidente avantaje, datorate economiei de timp, utilizării unor cantități mici de substanță în probele de analizat și diminuării factorului subiectiv în aprecierea structurii cercetate.

Aceste avantaje au determinat pătrunderea rapidă a metodelor fizice spectrale în industria chimică, atît la controlul materiilor prime și al produselor finite, cît și pentru verificarea bunului mers al proceselor tehnologice. Avînd în vedere, mai ales latura practică a lucrării lor, autorii au structurat-o în opt capitole, îmbinînd în mod armonios elementele de teorie cu o bogată colecție de date experimentale culese din literatura de specialitate sau din lucrările originale ale autorilor.

Astfel, în capitolul 2, consacrat spectrometriei în IR, pe lîngă principiile teoretice ale metodei, sînt tabelate frecvențele caracteristice ale diverselor clase de compuși organici (alcani, izoalcani, alchene, acetilene, aromatice derivați halogenați, alcooli și fenoli, eteri și peroxizi, compuși cu sulf și azot, esteri și lactone, compuși heterociclici și compuși organofosforici). În același fel este structurat și capitolul următor, care se referă la aplicațiile spectrometriei in UV — VIZ, remarcîndu-se în acest caz, posibilitatea de a se pune în evidență prin această metodă grupele cromofore (N = O, N = N, S = O, C = S) dienele și polienele conjugate, precum și sistemele aromatice.

În capitolul 4, după ce sînt descrise diferitele procese fundamentale de fragmentare, autorii prezintă un consistent tabel cu masele și raporturile abundențelor izotopice pentru diferite combinații de C, H, N, O.

Utilizarea tehnicii SM, presupune din partea specialistului, un efort sporit de imaginație în asocierea diferitelor fragmente ionice, care să alcătuiască în final o structură chimică dată sau presupusă.

În acest sens, de un real folos este tabelul de la pagina 92, în care sînt sistematizate fragmentele ionice caracteristice pentru compușii organici uzuali.

Un deosebit interes prezintă capitolul 5, rezervat rezonanței magnetice nucleare, prin faptul că descrie în amănunt diversele tehnici ^1H — RMN și ^{13}C — RMN de punere în evidență a tipurilor de protoni sau de atomi de carbon: dubla rezonanță, efectul Overhauser nuclear, influența reactivilor de deplasare chimică. De asemenea, în capitolul 5, cititorul interesat în tehnica RMN, poate găsi formule empirice pentru calculul aditiv al deplasărilor chimice ale protonilor și atomilor de carbon din numeroase clase de combinații organice.

În legătură cu capitolele 2—5, vom face precizarea că autorii le-au însoțit de o bogată bibliografie din literatura de specialitate (sînt citate cărți, monografii și articole din reviste).

Capitolul 7 este rezervat discutării a 16 exemple de stabilire a structurii a unor compuși organici, pe baza metodelor spectrale.

Partea originală a acestui capitol constă în introducerea grafurilor punctuale, care împreună cu metodele spectrale asigură o mai corectă determinare a structurilor chimice cercetate.

Capitolul 8, cel care încheie lucrarea recenzată, cuprinde un număr de 44 de probleme de elucidare a unor structuri chimice, utilizînd metodele fizice discutate în capitolele anterioare.

La pagina 248 sînt date soluțiile acestor probleme.

Privită în ansamblu, lucrarea recenzată are și o prezentare grafică remarcabilă. Formulele chimice, tabelele, graficele, trasarea spectrelor, sînt realizate în condiții tehnice de excepție, reprezentînd după opinia noastră un succes al industriei noastre tipografice și al Editurii științifice și enciclopedice.

În încheiere, considerăm această carte deosebit de utilă inginerilor și cercetătorilor chimiști și de asemenea studenților facultăților cu profil chimic.

F. IORDACHE

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele aspecte din industria fibrelor sintetice a țărilor vest-europene

Criza economică generală din țările capitaliste s-a făcut resimțită și în economia fibrelor sintetice a țărilor vest-europene, unde, în ultimul timp, lipsa de desfacere a producției a dus la necesitatea închiderii unor instalații, cu toate implicațiile sociale pe care le aduce o astfel de acțiune. Cele 9 mari firme producătoare de fibre sintetice din țările membre ale Pieței comune își restrîng producția de la 2,9 mil. la 2,4 mil. t pe an, respectiv cu 500 000 t/an. Companiile Snia, Anic și Montefibre din Italia, Bayer, Hoechst și Enka din R. F. Germania, ICI și Courtanlds din Anglia precum și Rhône Poulenc din Franța, au încheiat o convenție privind reducerea producției de fibre acrilice, poliesterice și poliamidice.

De altfel, din anul 1977 și pînă în anul 1982, capacitatea de producție a fibrelor sintetice a fost redusă cu 41% în Anglia, cu 54% în țările Benelux, cu 40% în Franța și cu 22% în R. F. Germania.

În Italia, în aceeași perioadă, capacitatea de producție a crescut cu 8%, situație datorită căreia, conform noii convenții, Italia își va reduce în acest an capacitatea de producție cu 100 000 t/an, față de reducerea totală de capacități pe ansamblul țărilor membre ale Pieței comune de 500 000 t/an.

Pentru moment, cele mai mari sacrificii în industria de fibre sintetice din Italia trebuie să le suporte compania Anic, care își va reduce capacitatea de producție cu 50 000 t/an, urmată de compania Snia care își va reduce capacitatea de producție cu 26 000 t/an și de compania Montefibre, care își va reduce capacitatea de producție cu 11 000 t/an.

Compania belgiană de stat Fabelta, care produce de asemenea fibre sintetice și nu a semnat convenția mai sus amintită, a contribuit și ea la acțiunea de raționalizare a producției de fibre, închizînd instalația de producere a fibrelor polimetilacrilice de la Tubize. Reduceri de capacități s-au semnalat, de asemenea, în Austria și Norvegia (pentru fibrele celulozice) și se prevăd, în continuare, în Portugalia și Spania. În baza convenției sus-amintite, principalele companii producătoare de fibre sintetice au căzut de acord să-și mențină în fabricație numai fibrele la care sînt asigurate condiții satisfăcătoare de producție, renunțînd la fabricația celor mai puțin rentabile.

Pe această linie, în Italia, compania Snia se axează pe producția de fibre poliamidice, în timp ce compania Montefibre se axează pe producția de fibre poliesterice.

În ceea ce privește fibrele poliamidice, acestea nu prezintă o perspectivă prea optimistă. În Anglia, compania ICI își menține în funcțiune liniile specializate pentru anumite sortimente de fire și fibre poliesterice, precum și cele pentru obținerea fibrelor poliamidice, iar compania Courtlands își menține producția de fibre acrilice și celulozice. Compania vest-germană Enka renunță la fabricația de fire poliamidice și poliesterice din Irlanda de nord precum și din R. F. Germania.

În Franța, grupul Rhône-Poulenc, intenționează să renunțe la producția de fibre poliacrilice.

Cîteva din efectele socio-economice ale acestei acțiuni de raționalizare a producției de fibre sintetice sînt următoarele: În Italia, se pierd în industria fibrelor sintetice între 12 000—14 000 locuri de muncă.

În R. F. Germania, numai prin închiderea instalațiilor de fibre poliesterice și poliamidice de la Kassel, aparținînd companiei Enka, se pierd 210 locuri de muncă. Pierderile provocate prin funcționarea acestor instalații au atins, în perioada 1970—1980, 250 000 000 mărci, iar în anul 1981, alte 41 000 000 mărci.

În paralel cu reducerea producției de fibre sintetice, se reduce și producția de coloranți și pigmenți destinați acestora. Ca urmare a acestei situații, companiile vest-germane BASF și Hoechst au redus de la 1 oct. 1982, o serie de capacități de producție pentru coloranți și pigmenți, afectînd astfel 1 400 locuri de muncă.

Compania franceză Rhône-Poulenc, în cadrul căreia producția de fibre sintetice deține 15,7% din totalul producției, a realizat în 1981 un deficit de 300 000 000 franci în acest sector, situație în care a închis, încă de la mijlocul anului 1982, instalația de fibre poliamidice de la Besançon, iar în cursul acestui an va dezafecta instalația de fibre celulozice de la Roanne (380 locuri de muncă) precum și cea de fibre acrilice de la Colmar (370 locuri de muncă).

ECN, 1052—1056/1982

M.L.

Unele aspecte din industria petrochimică a țărilor vest-europene

La un simpozion organizat la Veneția de Asociația petrochimică europeană, s-au discutat efectele crizei economice din țările capitaliste asupra industriei petrochimice vest-europene.

Din referatele prezentate a rezultat că industria petrochimică vest-europeană a înregistrat, în ultimii ani, pierderi de ordinul miliardelor de dolari, datorită atît creșterii costurilor de fabricație, ca urmare a neutilizării capacităților de producție, cît și faptului că, existînd o desfacere mai redusă a produselor finite (în special polimeri), prețurile oferite nu acoperă costurile. Ca urmare, capacitățile de producție existente pentru principalele produse petrochimice se apreciază că nu vor putea fi utilizate integral, înainte de anul 1990.

În această situație, nici nu mai poate fi vorba de crearea de noi capacități, cu atît mai mult cu cît în cursul acestui deceniu vor fi puse în funcțiune importante capacități petrochimice în țările membre OPEC, în care, datorită costurilor reduse ale țițeiului, produsele petrochimice se vor realiza la costuri, de asemenea, mai reduse decît în țările vest-europene.

În tabelul 1 se indică evoluția capacităților de producție instalate, în țările vest-europene, pentru principalele produse petrochimice, în mil. t, precum și gradul de utilizare a acestora, în procente.

Din examinarea acestui tabel, rezultă, în mod evident, că indicele de utilizare a instalațiilor din industria petrochimică vest-europeană este într-o continuă scădere, în ultimii ani. Analize mai amănunțite publicate la sfîrșitul anului 1982 de către organizația CEFIC, cu privire la evoluția capacităților de producție a industriei petrochimice din țările membre ale Pieței comune, pînă în anul 1985, precum și prevederi în legătură cu consumul acestora, confirmă pe deplin concluziile trase în tabelele 2—5.

Tabelul 1

Produsul	1976		1979		1980		1981	
	capacitate, mil. t	grad de utilizare, %	capacitate, mil. t	grad de utilizare, %	capacitate. mil. t	grad de utilizare. %	capacitate, mil. t	grad de utilizare, %
Etilenă	12,6	76	14,3	77	14,4	66	14,3	63
Propilenă	7,4	68	8,4	72	8,5	60	8,3	62
Butadienă	2,0	68	2,1	78	2,1	70	2,2	68
Benzen	5,1	75	5,7	79	5,9	65	5,8	60
Toluen	1,1	77	1,5	46	1,7	39	1,7	39
Paraxilen	1,1	66	1,3	57	1,1	55	1,0	72
Polietilenă de joasă densitate	4,1	78	5,0	74	5,1	67	5,0	60
Polietilenă de înaltă densitate	1,8	77	2,1	72	2,2	69	2,1	62
Polipropilenă	1,2	69	1,9	70	1,9	62	2,1	69
Dicloretan	7,6	69	7,8	79	7,8	72	7,8	67
Clorură de vinil	5,0	69	5,3	77	5,8	62	5,8	57
Stiren	2,9	82	3,7	71	3,7	62	3,7	62
Policlorură de vinil	4,3	77	4,5	81	4,8	68	5,0	60
Percloretilenă	0,5	68	0,5	68	0,5	56	0,5	54
Polistiren	2,4	67	2,8	63	2,7	63	2,8	57
Cauciuc butadienstirenic	1,4	66	1,5	64	1,5	58	1,5	54
Clor	8,4	83	9,7	76	10,1	69	10,1	67

Tabelul 2

CAPACITATEA DE PRODUCŢIE A ETILENEI (mii t/an)

Ţara	1981	1982	1983	1984	1985
Benelux	3 002	2 850	2 760	2 760	2 760
R. F. Germania	4 482	3 951	4 021	4 021	4 021
Franţa	2 830	2 830	2 830	2 830	2 830
Italia	1 695	1 695	1 700	1 700	1 700
Anglia	1 940	1 925	1 940	1 940	1 925
Total capacităţi	13 949	13 251	13 251	13 251	13 236
Total consum	8 895	—	—	—	10 100

Tabelul 3

CAPACITATEA DE PRODUCŢIE A PROPILENEI (mii t/an)

Ţara	1981	1982	1983	1984	1985
Benelux	1 755	1 780	1 625	1 630	1 590
R. F. Germania	2 521	2 291	2 306	2 306	2 306
Franţa	1 575	1 575	1 575	1 575	1 575
Italia	1 045	1 170	1 200	1 200	1 200
Anglia	1 049	1 040	1 049	1 049	1 040
Total capacităţi	7 945	7 865	7 555	7 760	7 711
Total consum	5 373	—	—	—	6 200

Tabelul 4

CAPACITATEA DE PRODUCŢIE A BUTADIENEI (mii t/an)

Ţara	1981	1982	1983	1984	1985
Benelux	470	480	495	500	485
R. F. Germania	519	519	519	519	519
Franţa	345	345	345	345	345
Italia	320	310	310	310	310
Anglia	387	387	387	387	387
Total capacităţi	2 041	2 041	2 056	2 061	2 046
Total consum	997	—	—	—	1 100

Tabelul 5

CAPACITATEA DE PRODUCŢIE A BENZENULUI (mii t/an)

Ţara	1981	1982	1983	1984	1985
Benelux	1 448	1 448	1 448	1 483	1 483
R. F. Germania	1 526	1 526	1 776	1 776	1 776
Franţa	900	900	900	900	900
Italia	1 025	1 050	1 050	1 050	1 050
Anglia	1 545	1 545	1 545	1 545	1 545
Total capacităţi	6 444	6 469	6 719	6 754	6 754
Total consum	4 288	—	—	—	4 800

Din examinarea acestor date, rezultă că, în perioada 1981—1985, ţările membre ale Pieţei comune îşi menţin sau îşi reduc uşor capacităţile de producţie, la nivelul anului 1985, în comparaţie cu cele existente în anul 1981, iar în ceea ce priveşte consumul principalelor produse petrochimice, cu toate că se prevede o uşoară creştere în acest interval, el nu solicită nici pe departe utilizarea integrală a capacităţilor de producţie existente.

O situaţie similară se întrevede şi în industria petrochimică din S.U.A. şi Japonia.

Astfel, în Japonia, 12 mari companii producătoare de etilenă au cerut, în toamna anului 1982, permisiunea de a reduce, atît în trim. IV/1982, cît şi în trim. I/1983, capacităţile de producţie instalate cu cîte 850 000 t, în fiecare perioadă, în vederea atingerii unui vechi deziderat, şi anume de a menţine în funcţiune numai capacităţi de producţie care să permită realizarea unui grad de utilizare de 90%. În prezent, în Japonia, excedentul de capacităţi de producţie la principalele produse petrochimice este următorul:

— 30%, respectiv 500 000 t/an, pentru polietilenă de joasă densitate;

— 21%, respectiv 270 000 t/an, pentru polietilenă de înaltă densitate;
— 35%, respectiv 270 000 t/an, pentru acrilonitril.
— 26%, respectiv 500 000 t/an, pentru policlorură de vinil.

În S.U.A., la Congresul anual al Societății de chimie americană, s-a prezentat o prognoză privind situația industriei chimice din această țară, în anul 1985, așa cum rezultă din tabelul 6, în care valorile sînt exprimate în mii t.

Tabelul 6

Produsul	Capacitatea de producție	Consum	Producție
Etilenă	18 180	14 550	13 640
Polietilenă de joasă densitate	4 640	3 180	3 410
Polietilenă de înaltă densitate	3 270	2 180	2 270
Policlorură de vinil	4 090	2 680	2 730
Polipropilenă	2 360	1 590	1 730
Propilenă	10 910	7 270	7 230
Butadienă	2 360	1 500	1 320
Benzen	1 090	820	770
Stiren	4 090	2 820	3 090
Polistiren	2 910	1 730	1 730

Din același studiu, rezultă că exportul de etilenă și derivatele ei se va reduce, din consumul total al acestora, de la 15,2%, în anul 1981, la 10,7%, în anul 1985, iar cel de propilenă și derivați, de la 19,3%, în anul 1981, la 12,3%, în 1985. În mod similar, exportul de butadienă va scădea de la 14,3%, din consumul total al anului 1981, la 9,2%, din consumul anului 1985, iar cel de benzen, de la 20,5% în 1981, la 11,8%, în 1985. Cifrele prezentate sînt îndeajuns de concludente ca să confirme că principalele țări capitaliste industrializate și-au dezvoltat capacități de producție atît de mari, față de necesitățile reale ale acestora, încît excedentul de capacități din industria petrochimică nu se întrevede a fi lichidat în viitorul apropiat.

ECN, 1054—56/1982

M.L.

O prognoză privind evoluția consumului mondial de îngrășăminte

Cu prilejul unei conferințe internaționale, ținută la sfîrșitul anului trecut la Oslo, s-a prezentat o prognoză privind evoluția consumului mondial de îngrășăminte chimice, pe perioada 1980/81 și 1990/91 pornind de la producția mondială de îngrășăminte pe perioada 1970/71 — 1980/81.

Din această prognoză se desprind următoarele aspecte: Producția mondială de îngrășăminte chimice a cunoscut, în perioada 1970/71 — 1980/81, un indice anual de creștere de 5,8%, din care producția de îngrășăminte cu azot, 6,7%, îngrășăminte fosfatice, 5,3%, iar îngrășăminte cu potasiu, 4,5%.

Pe grupe de țări, evoluția acestei producții a fost indicată în tabelul 1.

Urmărind această evoluție, rezultă, în mod evident, că cei mai mari indici medii anuali de creșterea producției de îngrășăminte chimice, în deceniul trecut, au fost realizați de țările în curs de dezvoltare, țările dezvoltate din punct de vedere economic realizînd indicii medii anuali de creștere a producției cei mai mici.

În valori absolute, sporurile de producție cele mai mari s-au realizat în țările cu economie planificată. Astfel, în decursul celui de-al 7-lea deceniu, producția acestora de îngrășăminte cu azot a sporit cu 15 800 000 t/an N, în timp ce producția țărilor dezvoltate a sporit, în aceeași perioadă, cu numai

Tabelul 1

	1970/71, mil. t	1980/81, mil. t	Indice mediu anual de creștere, %
Țări cu economie planificată			
N	10,4	26,2	9,7
P_2O_5	5,3	11,2	7,6
K_2O	6,7	11,4	5,5
Țări dezvoltate			
N	19,5	27,3	3,4
P_2O_5	13,9	18,5	2,9
K_2O	10,8	15,9	3,9
Țări în curs de dezvoltare			
N	2,5	65	12,8
P_2O_5	1,1	35	14,9
K_2O	0,1	—	—

7 800 000 t/an N. Într-o situație similară se găsesc și îngrășămintele fosfatice, a căror producție a sporit cu 5 700 000 t/an P_2O_5, în țările cu economie planificată, față de 4 600 000 t/an P_2O_5, cît a reprezentat, în aceeași perioadă, sporul de producție a țărilor dezvoltate.

Consumul mondial de îngrășăminte, în perioada 1980/81 — 1990/91, se prevede a crește de la 113,3 mil. t/an elemente nutritive, la 172,4 mil. t/an elemente nutritive, marcînd o creștere medie anuală cu 3,6% mai mică decît cea înregistrată la producția mondială de îngrășăminte din deceniul trecut, care a fost, așa cum s-a mai menționat, de 5,8%.

Tabelul 2

	1980/81, mil. t	1990/91, mil. t	Indice mediu anual de creștere, %
Țări dezvoltate			
N	22,8	29,3	2,5
P_2O_5	13,9	17,4	2,3
K_2O	12,3	16,6	3,0
Țări cu economie planificată			
N	24,3	35,0	3,7
P_2O_5	10,6	19,0	6,0
K_2O	8,4	15,2	6,1
Țări în curs de dezvoltare			
N	11,9	21,6	6,1
P_2O_5	6,1	12,3	7,3
K_2O	3	6	7,2

Consumul mondial de îngrășăminte cu azot va spori de la 59 mil. t/an N, în anul 1980/81, la 85,9 mil. t/an N, în 1990/91, cu un indice mediu anual de creștere de 3,8%. Indicii de creștere medie anuală mai mari, în actualul deceniu, se întrevăd la consumul mondial de îngrășăminte fosfatice și potasice, respectiv de 4,8% anual, pentru fiecare din cele 2 grupe de îngrășăminte. În aceste condiții, consumul mondial de îngrășăminte fosfatice va spori de la 30,6 mil. t/an P_2O_5, în 1980/81, la 48,7 mil. t/an P_2O_5 în 1990/91, iar cel de îngrășăminte potasice, de la 23,7 mil. t/an K_2O_5 în 1980/81, la 37,8 mil. t/an K_2O, în 1990/91.

Evoluția consumului mondial de îngrășăminte chimice, pe grupe de țări, se întrevede a fi aceea indicată în tabelul 2. Conform previziunilor FAO, consumul mondial cu îngrășăminte cu azot nu va depăși, la sfîrșitul actualului deceniu, 86 mil. t/an N, iar cel de îngrășăminte fosfatice 49 mil. t/an P_2O_5.

În ceea ce privește indicele mediu anual de creștere a consumului de îngrășăminte fosfatice, acesta nu va depăși 2% în țările dezvoltate, 7% în țările în curs de dezvoltare și 6% în țările cu economie planificată. În cazul îngrășămintelor cu azot, conform acelorași estimări, indicele mediu anual de creștere va fi de 2—3% în țările dezvoltate, 3—4% în țările cu economie planificată și de 6%, în țările în curs de dezvoltare.

În cazul îngrășămintelor potasice indicele mediu anual de creștere a consumului în actualul deceniu va fi de circa 3% în țările dezvoltate, peste 7% în țările în curs de dezvoltare și 6% în țările cu economie planificată.

În ceea ce privește situația producției de îngrășăminte din țările vest-europene, aceasta este confruntată, în perioada actuală, cu trei mari probleme, și anume:

— creșterea prețului energiei și al materiilor prime, care duce la o creștere corespunzătoare a costului îngrășămintelor;

— restrîngerea consumului, agricultorii neputînd suporta, din beneficiile ce le obțin, prețurile, mereu în creștere, ale îngrășămintelor;

— confruntarea producătorilor vest-europeni cu țările ce dispun de zăcăminte mari de gaze naturale ieftine (pentru azot) și de zăcăminte de fosfați ce pot fi exploatate în carieră și prelucrate pe plan local în îngrășăminte complexe, cu costuri mult mai mici.

Ținînd seama de faptul că țările vest-europene dispun de capacități excedentare, pentru export, și că în exportul actual de îngrășăminte ele nu pot concura pe marii producători amplasați în apropierea zăcămintelor de materii prime, restrîngerea activității de producție de îngrășăminte chimice în țările vest-europene, devine inevitabilă.

ECN, 1056/1982

M.L.

Unele aspecte din industria chimică vest-europeană

Publicațiile de specialitate publică știri ce reflectă pe deplin criza economică puternică prin care trece industria chimică din Europa de vest.

Astfel, în Spania, cea mai mare companie chimică particulară, Union Explosives Rio Tinto (ERT), a anunțat, în toamna anului 1982, băncile cu care colaborează (peste 80 bănci străine și aproape 50 bănci spaniole) că solicită un moratoriu pentru datoriile sale, care totalizează un miliard de dolari, compania sperînd că acest moratoriu nu va dura mai mult de șase luni de zile. Înainte de declararea acestui moratoriu, compania a încercat, pentru a se echilibra, să vîndă o parte din instalațiile sale companiei vest-germane Hoechst și companiei britanice ICI, însă fără rezultat.

Compania olandeză Akzo Chemie a anunțat, la sfîrșitul anului 1982, că intenționează să reducă personalul, în următorii 2—3 ani, cu 500 de angajați, datorită dificultăților financiare pe care le are.

Compania vest-germană Reichhold Chemie of Offenbach, producătoare de lacuri și vopsele s-a declarat, la sfîrșitul anului 1982 în stare de faliment, închizînd instalația pe care o deținea și în care erau angajați 230 de lucrători. Aceasta este a treia uzină de lacuri și vopsele ce s-a închis și se lichidează după cele 2 de la Wiesbaden și Ritterhude, de asemenea în curs de lichidare.

Compania vest-germană Bayer este a treia companie, după Hoechst și BASF, care a anunțat, încă din 1982, reducerea timpului de lucru și a salariului a 3 600 de salariați, în mod corespunzător, pe o perioadă de timp nedefinită. Această măsură afectează uzinele de produse chimice organice de la Leverkusen și Dormagen, care lucrează cu mult sub capacitatea de lucru a instalației. Programe reduse de lucru a introdus și compania Erdöl Chemie, la circa 40% din salariați.

Compania italiană Montedison a închis, la Ferrara, instalația de oxid de etilenă, care deținea 300 locuri de muncă, iar compania Mosete Polimeri și-a redus capacitatea de producție a instalațiilor pe care le deține, pentru a-și reduce pierderile.

Compania olandeză Shell și-a restrîns producția de etilenă cu 38%, respectiv, cu 810 000 t/an, în instalațiile pe care le deține în Europa de vest, în cadrul acțiunii generale de reorganizare a industriei petrochimice și de prelucrare a țițeiului, ce s-a desfășurat în 1982 în această zonă, unde au fost închise capacități de prelucrarea țițeiului totalizînd 22 mil. t/an.

În Franța, s-a reorganizat în toamna anului 1982 industria de îngrășăminte chimice, prin închiderea a numeroase instalații (12 din 34). Unul din cele mai grave aspecte ale acestei crize, îl constituie restrîngerea activității de cercetare. Pe această linie, compania Shell a hotărît, încă din 1982 să-și restrîngă activitatea de cercetare din Anglia și Olanda desființînd 800 locuri de muncă, la un total de 7 500. În următorii 3 ani, compania a anunțat că își va restrînge și mai mult activitatea de cercetare, atît din țările sus amintite, cît și din Franța, pentru a rămîne cu un personal de numai 4 000 oameni.

Compania britanică I.C.I. trece printr-un proces de reorganizare, care va avea, printre altele, ca efect, reducerea numărului de locuri de muncă, în centrala companiei, de la 1000 la 400.

Compania Philips Petroleum a închis, în luna noiembrie 1981, instalația de mercaptan din Belgia, de 10 000 t/an, datorită lipsei de desfacere.

În S.U.A., Union Carbide, cea de-a treia mare companie nord-americană, a continuat, în anul trecut, să lucreze în pierdere. Valoarea vînzărilor a scăzut continuu și cea a beneficiilor de asemenea. În aceeași situație se află și alte companii chimice nord-americane, ca, de exemplu: Chemical Monsanto, Dow etc.

ECN, 1052—56/1982

M.L.

• tehnico-științifice

Un nou procedeu pentru îmbunătățirea eficienței în fabricarea ureei

În numărul anterior al revistei s-au menționat îmbunătățirile aduse tehnologiei ureei de către grupul italian Montedison prin procedeul IDR. În aceleași publicații de specialitate, grupul elvețian Casale a făcut cunoscute progresele realizate de acesta în modernizarea instalațiilor existente de uree în vederea creșterii capacității acestora cu circa 30% și a reducerii consumului de abur cu pînă la 40%.

Autorii procedeului Casale subliniază faptul că, datorită recesiunii economice prin care trec țările capitaliste, precum și datorită crizei energetice, un număr important de instalații de amoniac și de uree au fost închise sau menținute în funcțiune, la un nivel de producție cu mult sub capacitate. Acestea pot fi însă modificate, pentru a le îmbunătăți eficiența, cu ajutorul procedeului pus la punct de această companie și denumit procedeul cu reacție de reciclare divizată (SRR).

Procedeul SRR, aplicat la instalațiile existente, nu aduce modificări instalației propriu-zise de sinteză a ureei, ci numai o completare, anexă la striperul și condensatorul de carbamat, care lucrează în condiții mult mai puțin severe. Această completare de instalație, care poate fi prefabricată și instalată fără să pericli-

teze funcționarea instalației propriu-zise, constă dintr-o pompă centrifugală, menită să mărească presiunea soluției de uree din reactorul existent, cu 50—70 at. Această pompă alimentează o mică zonă secundară de reacție, funcționînd la presiune ridicată (200—220 at), unde, la un raport ridicat dintre amoniac și bioxid de carbon (4—5), randamentul de transformare a ureei atinge 70—75%.

Raportul corect dintre amoniac și bioxidul de carbon și temperatura de reacție în „reactorul divizat" permite creșterea randamentului de uree. Aceasta se realizează prin reciclarea directă a amoniacului nereacționat și a bioxidului de carbon, parțial eliminat din soluția de uree tratată în coloana de descompunere suplimentară, inclusă, de asemenea, în instalația de completare.

Cantitățile reziduale de materii prime nereacționate, sînt evacuate din soluție, în coloana de stripare a instalației existente.

În instalațiile convenționale de uree, sînt folosite, pentru pomparea soluțiilor de amoniac sau de carbamat, pompe de înaltă presiune cu mai multe trepte. În procedeul SRR descris, se poate folosi o pompă cu o singură treaptă, sporul de presiune realizîndu-se prin adaosul unei mici cantități de căldură.

În cazul unei instalații de uree existentă, cu o capacitate de producție de 1000 t/zi, prin modificările și completările descrise, se mărește capacitatea de producție, la 1 200 t/zi, iar gradul de încărcare al striperului existent se reduce la 60% din cel inițial.

Consumul total de abur, de 25 at, pentru striperul existent și instalația de completare, este de 500—550 kg/t uree, iar debitul de abur, de 5—6 at din coloana existentă de condensare a carbamatului este de 700—750 kg/t uree. Consumul de energie electrică pentru instalația suplimentară este de 15 kWh/t uree.

Costul instalației suplimentare este estimat la 2,5—3 mil. dolari, iar beneficiile, din sporul de producție de uree (200 t/zi × 330 zile × 20 $/tonă), este de 1,32 mil. $, ceea ce permite amortizarea investiției suplimentare, în circa 2 ani. Economia anuală de energie este estimată la 1 482 mii $.

Autorii procedeului afirmă că proiectează, în prezent, modificarea unor instalații existente de uree, din S.U.A. și din vestul Europei, pentru creșterea eficienței economice a acestora.

ECN, nr. 1052/1982

O trecere în revistă a tipurilor de reactoare folosite în sinteza amoniacului

Pe măsura creșterii prețurilor resurselor energetice, reducerea consumurilor a devenit o preocupare de bază în proiectarea noilor instalații de obținere a amoniacului. O trecere în revistă a realizărilor obținute în ultimele 2 decenii pe plan mondial, duce la concluzia că s-au obținut reduceri substanțiale ale consumului de energie la fabricarea amoniacului, în paralel cu creșterea capacităților de producție. Utilajul-cheie în instalațiile de amoniac este reactorul, așa încît principalele îmbunătățiri au fost axate pe acest utilaj.

Reacția de sinteză a amoniacului din azot și hidrogen este o reacție exotermă, în care, pentru a se realiza o viteză de reacție satisfăcătoare, reactanții trebuie supuși la temperaturi și presiuni ridicate, în prezența unui catalizator.

În funcție de modul de preluare a căldurii de reacție, toate tipurile de reactoare folosite în sinteza amoniacului pot fi grupate în două mari categorii: reactoare cu răcire directă, în care răcirea se realizează prin injectarea de gaz de sinteză proaspăt și rece în produsele de reacție, și reactoare cu răcire indirectă, în care produsele de reacție sînt răcite cu gaze de sinteză reci, prin intermediul unor schimbătoare de căldură. Diferențele constructive dintre diferitele tipuri de reactoare apar în modul de trecere a gazelor prin stratul de catalizator și în metodele de recuperare a căldurii de reacție, precum și în modul de control al temperaturii, în stratul de catalizator.

Reactoarele cu răcire indirectă sînt de următoarele tipuri:

— reactoare cu curgerea gazelor în echicurent. În aceste reactoare, gazul de sinteză este introdus pe la partea superioară a reactorului și coboară prin spațiul creat între mantaua exterioară a reactorului și compartimentul în care se află catalizatorul. În continuare, gazele de sinteză trec printr-un schimbător de căldură, cu fascicul tubular montat tot în interiorul mantalei de presiune a reactorului, unde se preîncălzește, preluînd căldura gazelor reacționate în compartimentul umplut cu catalizatori, ce se află montat deasupra schimbătorului de căldură. Gazele de sinteză intră, în continuare, în echicurent prin spațiul intertubular al compartimentului, în care se află catalizatorul, și apoi prin spațiul tubular umplut cu catalizator. Acest reactor a fost folosit de compania Chemico.

— reactoare cu curgerea gazelor în contracurent. În aceste reactoare, similare constructiv cu cele descrise anterior, gazul de sinteză intră pe la partea superioară a reactorului, prin spațiul creat între mantaua exterioară a acestuia și echipamentul interior, pînă la baza reactorului, de unde se ridică, în contracurent cu gazele rezultate din reacție, prin schimbătorul de căldură, montat sub compartimentul umplut cu catalizator, preîncălzindu-se. După ieșirea din schimbător, gazul de sinteză trece în contracurent prin spațiul intertubular al compartimentului umplut cu catalizator, preluînd căldura de reacție, și apoi trece prin stratul de catalizator. Acest tip de reactor a fost proiectat de compania nord-americană T.V.A.

Cele două tipuri de reactoare descrise se caracterizează prin faptul că sînt echipate cu un singur strat de catalizator, temperatura acestuia fiind reglată prin schimbul de căldură ce se realizează în schimbătorul de căldură aflat în partea de jos a reactorului, între gazul de sinteză proaspăt și produsele de reacție. În reactoarele mai noi, s-au folosit mai multe straturi de catalizatori, între acestea introducîndu-se schimbătoare de căldură cu circuit extern. Un astfel de reactor a fost construit de Fauser Montecatini, căldura de reacție fiind folosită la obținerea aburului de înaltă presiune. Un tip similar de reactor a fost construit și de compania austriacă O.S.W. (în prezent Chemie Linz), în colaborare cu firma vest-germană Uhde. În acest reactor, gazul de sinteză este introdus pe la baza reactorului, lateral, la temperatura de 260°C și trece prin spațiul intertubular al schimbătorului de căldură, montat în partea inferioară a reactorului, colectîndu-se într-o conductă centrală, de unde este trimis la alte două schimbătoare de căldură, montate între compartimentele de catalizatori, înainte de a fi introdus în primul strat de catalizator de la partea superioară a reactorului. Din acest prim strat, gazele reacționate, evacuate la temperatura de 450°C, sînt trecute printr-un schimbător de căldură, montat sub acesta, unde sînt răcite cu ajutorul gazelor de sinteză proaspete. De aici, gazele reacționate și răcite parțial sînt trecute printr-un al doilea strat de catalizator, amplasat imediat sub schimbătorul de căldură descris, și apoi, în continuare, printr-un al treilea strat de catalizator, de unde trec prin schimbătorul de căldură amplasat la baza reactorului.

Cele trei tipuri de reactoare descrise mai sus, sînt denumite de specialiști „reactoare de primă generație", întrucît, o dată cu necesitatea creșterii capacităților de producție, au apărut dificultăți de ordin constructiv, care nu au mai permis extinderea utilizării lor.

La noile tipuri, atît cu răcire directă, cît și cu răcire indirectă, s-a adoptat, în afara curgerii axiale a gazelor, devenită tradițională, și curgerea radială a gazelor, care asigură o pierdere mai mică de presiune, precum și utilizarea unui volum mai redus de catalizator, pentru o aceeași capacitate de producție.

Reactorul de tipul C. F. Braun este un reactor adiabatic, în care gazele de reacție sînt răcite, cu ajutorul gazelor de sinteză proaspete, în schimbătoare de căldură, montate între compartimentele de catalizatori. În procedeul Braun, instalația este echipată cu 2 reactoare adiabatice, separate funcționînd în serie. Fiecare reactor conține cîte un singur strat de catalizator și un schimbător de căldură exterior, montat între cele două schimbătoare de căldură. Construcția celor două reactoare este identică, ele deosebindu-se numai prin faptul că cel de-al doilea reactor conține un strat mai mare de catalizator. Căldura evacuată prin schimbătorul de căldură intermediar este folosită la obținerea aburului de înaltă presiune.

Primul sistem Braun a fost utilizat în anul 1969, pe scară industrială, și, de atunci, a fost aplicat în numeroase instalații printre care și într-o instalație de amoniac, cu o capacitate de producție de 1 360 t/zi, aparținînd companiei BASF, amplasată la Ludwigshafen, și pusă în funcțiune în anul trecut, precum și într-o instalație de 1 500 t/zi, ce se construiește în Olanda, la Sluiskil, și care va fi pusă în funcțiune în 1984.

În reactoarele Braun, echipamentul interior este extrem de simplu și constă dintr-un container cilindric vertical, ce se umple cu catalizatori. Gazul de sinteză ce se introduce în reactor este preîncălzit la temperatura de reacție, prin schimbul de căldură, mai întîi cu gazele reacționate din al doilea reactor și apoi cu gazele reacționate din primul reactor, situație în care gazul de sinteză este introdus în primul reactor la temperatura de 750°C, pe la partea de jos a acestuia. El este distribuit în reactor cu ajutorul unui dispozitiv inelar, de-a lungul pereților, pînă la partea superioară a reactorului, în spațiul dintre mantaua exterioară și containerul cu catalizator, pentru a feri mantaua exterioară a reactorului de căldură, ce se degajă în compartimentul cu catalizator. Apoi, gazul de sinteză este introdus în containerul cu catalizator, unde are loc reacția, în condiții adiabatice. Gazele reacționate sînt evacuate pe la baza reactorului.

Mantaua de presiune a reactorului este confecționată din oțel carbon multistrat și căptușită, în interior, cu oțel cu 2,25% crom și 1% molibden, iar racordul de evacuare este forjat din oțel cu 5% crom și 0,5% molibden și căptușit cu inconel 600. Containerul pentru catalizator este confecționat din oțel inoxidabil 304.

În anul 1976, compania daneză Haldor Topsoe a introdus noile reactoare din seria 200, din care primul a fost pus în funcțiune în anul 1979, ca o perfecționare a reactoarelor din seria 100, cu curgere radială, care sînt în funcțiune de circa 20 de ani.

Ca și reactoarele din seria 100, reactoarele din seria 200, sînt prevăzute cu curgere radială și cuprind două straturi de catalizatori, ce funcționează în condiții adiabatice. Principala îmbunătățire adusă în seria de reactoare 200, este metoda de răcire a gazelor, între cele două straturi de catalizatori. În timp ce în seria 100 se folosește o răcire directă cu gaze de sinteză proaspete, în seria 200, răcirea gazelor de reacție se face între cele două straturi de catalizatori, în mod indirect, cu ajutorul unui schimbător de căldură plasat în centrul primului strat de catalizator. În prezent, există 2 variante de reactoare din seria 200. În prima variantă, reactorul este echipat și cu un schimbător de căldură, mai mic, amplasat sub cel de-al doilea strat de catalizator, în partea de jos a reactorului, acest tip de reactor fiind folosit în situația recuperării căldurii, pentru preîncălzirea apei necesare alimentării cazanelor de abur.

În cea de-a doua variantă, în care nu mai apare schimbătorul de la partea inferioară a reactorului, căldura de reacție este valorificată, sub formă de abur de înaltă presiune.

Din datele publicate, rezultă că în timp ce, în cazul reactoarelor din seria 100, gradul de conversie a gazului de sinteză în amoniac, exprimat prin conținutul de amoniac al gazelor rezultate din reactor, nu depășește 13%, la reactoarele din seria 200, acesta atinge 16,5%.

Compania elvețiană Amonia Casale, o veche producătoare de amoniac, uree și metanol, și specializată în construcția de reactoare, a folosit, ani de-a rîndul, un reactor cu un singur strat de catalizatori, cu curgerea axială cu catalizator răcit și cu un schimbător de căldură, de tip calandru. Recent însă, această companie a pus la punct un reactor cu mai multe straturi de catalizatori, în care curgerea gazelor este uneori radială și alteori axială. Necesitatea realizării noului reactor a fost generată de asigurarea posibilităților de utilizare a unui nou catalizator, ce se prezintă sub forma unor granule sferice.

Acest catalizator, după afirmațiile companiei, prezintă numeroase avantaje, printre care și acela că, prin folosirea lui, se exclude existența oricărei „zone moarte" în reactor.

Noul reactor este un reactor cilindric vertical, echipat cu mai multe straturi de catalizatori, modulate. În prima zonă catalitică, gazele curg predominant axial, în timp ce, în cea de-a doua zonă, ele curg radial. Fiecare strat modulat de catalizatori este de forma unui coș cilindric vertical, echipat, în centru, cu un perete cilindric, de asemenea vertical, catalizatorul fiind introdus între cei doi pereți. Peretele exterior al coșului cu catalizator este perforat pe toată suprafața, în timp ce peretele interior nu este perforat la partea superioară. În aceste condiții, gazele de sinteză pătrund în coșul umplut cu catalizator, atît pe la partea superioară (situație în care are loc o curgere axială), cît și prin peretele cilindric exterior (situație în care are loc o curgere radială), întrucît evacuarea gazelor reacționate se face prin interiorul peretelui cilindric interior al coșului.

Înălțimea zonei neperforate a acestuia, este optimizată, în funcție de tipul de catalizator folosit și de grosimea radială a stratului de catalizator, utilizarea de catalizatori, sub formă de granule sferice, precum și a curgerii radiale, asigurînd randamente de conversie mai mari, presiuni de lucru mai reduse, pierderi de presiune mai mici, o exploatare mai ușoară a instalației, investiții mai reduse și costuri mai mici.

În reactorul cu răcire directă, care a devenit, în ultimul timp, cel mai răspîndit, numai o parte din gazul de sinteză, care alimentează reactorul, este trecut prin spațiul dintre mantaua exterioară și echipamentul interior, înainte de a trece prin stratul de catalizator. Restul gazului de sinteză, relativ rece, este injectat direct între straturile succesive de catalizatori, care funcționează în serie. În acest sistem, gazele reacționate în fiecare strat de catalizator sînt răcite direct, cu ajutorul gazului de sinteză proaspăt, înainte de intrarea în următorul strat catalitic, la temperatura optimă de lucru a acestuia.

Acest tip de reactoare, cu răcire directă între stratul de catalizator, a fost adoptat de următoarele companii: Chemico în S.U.A., I.C.I. în Anglia, B.A.S.F. în R. F. Germania și Société Chimique de la Grande Paroisse în Franța.

Société Chimique de la Grande Paroisse s-a preocupat mulți ani de perfecționarea reactoarelor cu răcire directă, și, după o experimentare îndelungată, a ales un tip de reactor, cu răcire directă, cu 3 sau 4 straturi de catalizatori, pentru instalațiile de mare capacitate. Acesta prezintă avantajul unei construcții și exploatări mai ușoare, în comparație cu reactoarele cu răcire indirectă, și este de formă cilindrică, verticală. Gazul de sinteză este preîncălzit la temperatura de 190°C, înainte de a fi introdus în reactor, și apoi este împărțit în două circuite.

Unul din circuite este introdus pe la partea superioară a reactorului și circulă de sus în jos în spațiul dintre mantaua exterioară a reactorului și coșul cu catalizatori, pentru a asigura o răcire corespunzătoare a peretelui reactorului, respectiv, pentru a se evita supraîncălzirea acestuia, sub acțiunea căldurii degajate în spațiul catalitic. Odată ajunse în partea de jos a reactorului, aceste gaze sînt încălzite în contracurent, într-un schimbător de căldură ce se află amplasat pe fundul reactorului, la temperatura de 350—450°C, cu ajutorul gazelor reacționate în ultimul coș cu catalizator, amplasat imediat deasupra schimbătorului de căldură. După ce străbat schimbătorul de căldură, gazele de sinteză sînt trimise printr-o conductă centrală, deasupra primului coș cu catalizator, montat la partea superioară a reactorului. De aici, aceste gaze trec, prin curgere axială, prin primul coș cu catalizator. Temperatura este reglată, fie prin introducerea în aceste gaze a unui curent de gaze reci, la ieșirea din schimbătorul de căldură, fie prin excluderea acestuia din urmă din circuitul de gaze descris.

Cel de-al doilea circuit de gaze este folosit ca agent de răcire și permite injectarea de gaz de sinteză rece, la partea superioară a fiecărui coș cu catalizator. În reactoarele noi, pentru capacități de producție de 1 000 t/zi amoniac, schimbătorul de căldură a fost amplasat în afara reactorului. Acest tip de reactor poate fi executat în diametre mari, ceea ce permite folosirea unor volume mari de catalizatori și exploatarea în limite largi de presiune. În anumite situații, curgerea axială, convențională

a gazelor a fost alternată cu o curgere radială.

În sfîrșit, un ultim tip de reactor este cel al companiei Kellog, care a proiectat și executat, în ultimii ani, peste 100 instalații de amoniac, verticale, cu răcire directă.

În cazul instalațiilor de mare capacitate, au apărut unele dificultăți în construirea și exploatarea instalațiilor, așa încît, compania Kellog a început, în anul 1967, să studieze și posibilitatea construirii unor reactoare orizontale. În anul 1971, compania Kellog a pus în funcțiune primul reactor orizontal, la cea mai mare instalație de amoniac din lume (1 523 t/zi), în Japonia. Acest reactor funcționează cu răcire directă și este echipat cu 3 compartimente de catalizator.

Fluxul principal de gaze este introdus pe la o extremitate a reactorului și, după ce parcurge spațiul rămas între mantaua exterioară și compartimentele cu catalizatori, pînă ce ajunge la cealaltă extremitate (pentru a proteja mantaua reactorului de căldură care se degajă din compartimentele de catalizatori), este introdus într-un schimbător de căldură, unde se încălzește indirect cu gazele de reacție care părăsesc reactorul. Din acest schimbător, gazele sînt trimise la extremitatea cealaltă a reactorului (aceeași extremitate prin care au fost introduse în reactor pentru protejarea mantalei acesteia), și apoi, sînt introduse succesiv, prin cele 3 compartimente cu catalizatori. Înainte de a fi introduse în cel de-al doilea și, respectiv, cel de-al treilea compartiment, gazele de reacție sînt amestecate cu gaze de sinteză proaspete, reci. Foarte recent, compania Kellog a realizat un nou tip de reactor, orizontal, în care răcirea nu mai este directă ci se face cu ajutorul unor schimbătoare de căldură. Noul reactor este echipat normal, cu numai două compartimente de catalizatori, din care ultimul este împărțit în două zone, prin care gazele circulă în serie.

Schimbătorul de căldură (unul singur) este amplasat între primul și al doilea compartiment cu catalizator.

Pentru protejarea mantalei reactorului de efectele căldurii de reacție, gazul de sinteză este introdus, mai întîi, prin spațiul creat între compartimentele cu catalizatori și manta și apoi, în spațiul intertubular al schimbătorului de căldură, unde este încălzit la temperatura de reacție, răcind gazele de reacție, care sînt evacuate din primul compartiment cu catalizatori. Gazul de sinteză este apoi trecut prin primul compartiment cu catalizatori, iar produsele de reacție sînt evacuate, prin spațiul tubular al schimbătorului de căldură, unde, așa cum s-a mai arătat, acestea sînt răcite. Apoi, gazele sînt trecute prin al doilea compartiment de catalizatori, care este împărțit în două zone, din motive de construcție. Gazele de reacție părăsesc reactorul, pe la aceeași extremitate pe la care sînt introduse gazele de sinteză. Această varietate mare de reactoare, pentru realizarea unui singur produs, demonstrează, pe deplin, dimensiunile cercetărilor efectuate, în ultimii ani, în acest domeniu, pentru îmbunătățirea continuă a bilanțurilor energetice la fabricarea amoniacului.

Nitrogen, nr. 140/1982

M.L.

Conversia clorurii de potasiu în sulfat de potasiu

În ultimul timp s-a dat o atenție mai mare producerii sulfatului de potasiu în comparație cu clorura de potasiu. Aceasta se explică, în primul rînd, prin faptul că sulfatul de potasiu are un preț mai stabil pe piață, în comparație cu clorura de potasiu, al cărei preț este în continuă fluctuație, și, în al doilea rînd, prin faptul că sulfatul de potasiu poate furniza și un al doilea element — sulful, necesar plantelor.

Unul din procedeele prin care se obține sulfatul de potasiu este prin conversia clorurii de potasiu, de obicei, în cuptoare Mannheim. Clorura de potasiu este tratată cu acid sulfuric și reacțiile au loc în două trepte. În prima treaptă, KCl reacționează cu H_2SO_4 și se obțin $KHSO_4$ și HCl; această reacție este exotermă și decurge la temperaturi relativ scăzute. În treapta a doua, KCl reacționează cu $KHSO_4$, obținîndu-se K_2SO_4 și HCl; reacția este endotermă, necesitînd temperaturi de 600—700°C pentru o fi terminată. Temperatura de reacție este menținută la nivelul necesar prin trecerea gazului cald, obținut prin combustia unui combustibil solid, lichid sau gazos. De obicei, se utilizează forme simple de recuperare a căldurii din gazul de combustie, cum sînt schimbătoarele de căldură cu contracurent, în care aerul de combustie este preîncălzit. Drept combustibil se utilizează în mod curent păcura, care este ideal preîncălzită cu abur la 100°C. Temperatura în cuptor deasupra zonei de reacție poate ajunge la 1 600°C, dar ea este, în general, reglată între 1 000 și 1 400°C. Sulfatul de potasiu solid este îndepărtat din cuptor la aproximativ 400°C și apoi răcit la 100—150°C, de obicei cu apă. Produsul conține între 50 și 52% K_2O și, în general, nu necesită tratamente ulterioare înainte de depozitare. Totuși, în unele cazuri, se poate adăuga carbonat de calciu, pentru a reduce conținutul de acid sulfuric liber de la 3—3,5 la 1,5%. Conținutul de cloruri este de 3—3,5%, iar cel de apă, de 0,1—0,3%. Dimensiunea minimă economică a instalației se pare a fi de 4 cuptoare, fiecare fiind capabil să producă aproximativ 25 t/zi sulfat de potasiu.

Phosphorus and Potassium nr. 122, 1982, p. 36

L.B.

O instalație nouă pentru producerea acidului fosforic prin procedeul cu semidihidrat (HDH)

În Australia, a intrat în funcțiune o nouă instalație, a societății PIVOT, pentru producerea acidului fosforic prin procedeul HDH. Această instalație are o serie de îmbunătățiri, printre care cea mai importantă este faptul că utilizează un singur filtru mare cu bandă. Instalația societății PIVOT cuprinde un singur vas de reacție cu trei compartimente, avînd un raport volumetric de 2 : 1 : 1. Roca fosfatică este alimentată în primul compartiment și un amestec de acid fosforic diluat returnat de la filtru și acid sulfuric de 98% sînt alimentate în al doilea compartiment. Nămolul de reacție este reciclat din compartimentul al doilea în primul compartiment, prin răcitorul cu detentă, care menține temperatura nămolului la aproximativ 98°C. Din al doilea compartiment nămolul se scurge în al treilea — rezervorul de alimentare a filtrului —, unde cristalele cresc continuu pe măsură ce suprasaturarea acidului se reduce.

Pentru filtrarea nămolului de reacție se utilizează un filtru continuu cu bandă cu trei faze de spălare în contracurent. Produsul clar este apoi pompat direct spre depozitare, fără să fie necesare concentrarea sau clarificarea ulterioară, în timp ce turta de semihidrat de pe filtru trece în secția de dihidrat. Scopul fazei cu dihidrat este de a recupera cît de mult posibil P_2O_5, care trece din filtrul de semihidrat ca acid nespălat, sau ca fosfat de calciu coprecipitat cu turta de semihidrat de pe filtru. Transformarea semihidratului în dihidrat se efectuează într-un rezervor cu agitare și cu șicane; se adaugă acid sulfuric pentru a inița transformarea. În timpul recristalizării, P_2O_5 coprecipitat trece în soluție.

Avantajele acestui procedeu sînt următoarele: producerea unui acid cu o concentrație mare direct din filtru, un consum scăzut de abur, obținerea unui abur ca produs secundar pentru cogenerarea electricității, eficiență de recuperare a P_2O_5 înaltă, obținerea unui produs care are un conținut scăzut de sulfat și de solide și ușurința de control și de stabilitate a operațiilor.

Phosphorus and Potassium nr. 122, 1982, p. 32.

L.B.

Tehnologie de distilare centrifugă compactă

Un procedeu nou de distilare, pus la punct de ICI, utilizează o tehnologie centrifugă, în loc de coloanele convenționale. Avantajele acestei instalații de distilare, denumită Higee, constau în faptul că necesită cheltuieli de investiții mai mici, este mai mică și adaptabilă și poate fi utilizată pentru un domeniu mai mare de procedee de distilare petrochimice. Coloanele de distilare convenționale au fost comprimate într-un torus (profil jumătate rotund) sau într-un disc în formă de covrig. Amestecul este alimentat în centrul instalației, și prin rotire se extrage lichidul și se creează o mișcare rapidă a peliculelor subțiri în torus. Societatea ICI a aplicat acest procedeu într-o instalație demonstrativă care în-

corporează două instalații centrifuge Higee cu torii avînd o grosime de 0,15 m și un diametru de 0,8 m. Instalația este capabilă să separe 30 000 t/an produse și este echivalentă cu coloane de distilare cu o înălțime de 30 m și un diametru de 1 m. Ea este controlată cu ajutorul calculatorului și utilizează spectrometria de masă, pentru a analiza continuu eficiența procesului de distilare. Instalația, fiind mai mică, necesită un loc mai mic de instalare și are pierderi de căldură mai mici. În plus, ea poate fi adusă la echilibru mult mai repede decît coloanele convenționale, necesită timpi mai scurți de pornire și întrerupere și, datorită timpului mai scurt de prelucrare, se evită degradarea produselor sensibile la căldură.

ECN, nr. 1059, 1982, p. 26

L.B.

Tehnologie de fabricare a amoniacului cu un consum redus de energie și un cost redus

Noul procedeu AMV de fabricare a amoniacului, pus la punct de ICI, utilizează un catalizator de sinteză nou, care permite ca sinteza să aibă loc la o presiune de aproximativ 70 kg/cm², în loc de 140 kg/cm², cît era necesar în instalațiile convenționale. Aceasta duce la o utilizare mai eficientă a gazului natural. O altă caracteristică importantă a procedeului AMV o reprezintă reducerea cheltuielilor de investiție cu 15—20%. Aceasta se obține prin selectarea condițiilor de presiune corecte și printr-o reglare adecvată a echipamentului. De exemplu, procedeul utilizează un aparat de reformare primară mic, cu condiții de reformare blînde, și un sistem simplificat de aer secundar. Alte trăsături ale procedeului includ o generare redusă de abur la presiune înaltă, utilizarea economică a metanului, posibilitatea de a proiecta instalația pentru diferite cereri de abur sau fără export de abur și obținerea unei producții de amoniac/CO_2 pentru producerea ureei.

Prima instalație care va utiliza procedeul AMV va fi a societății CIL, construită la Courtright, Ontario. Ea va avea o capacitate de 400 000 t/an, va intra în funcțiune în anul 1984 și va costa 217 mil. dolari canadieni.

ECN nr. 1059, 1982, p. 24

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Foster Wheeler Corporation va construi în Nigeria, în faza a doua, următoarele instalații din cadrul complexului petrochimic: de etilenă, cu o capacitate de 300 000 t/an, de polietilenă de joasă densitate, cu o capacitate de 110 000 t/an, de polietilenă de, înaltă densitate cu o capacitate de 70 000 t/an, de polipropilenă, cu o capacitate de 60 000 t/an, de clorură de vinil monomer, cu o capacitate de 145 000 t/an, de policlorură de vinil, cu o capacitate de 140 000 t/an, de sodă caustică/clor, cu o capacitate de 100 000/90 000 t/an, de oxid de etilenă/glicol, cu o capacitate de 35 000 t/an, de oxid de propilenă/poliol, cu o capacitate de 40 000 t/an și de plastifiant DOP, cu o capacitate de 30 000 t/an.

ECN nr. 1054, 1982, p. 25.

L.B.

Societatea Dow Chemical Co a anunțat că va construi o instalație de policarbonat, care în prima fază va produce 14 000 t/an, iar în faza a doua, 22 000 t/an. Consumul de rășini pe bază de policarbonat în S.U.A., a fost de 110 000 t în anul 1981. Activitatea comercială privind policarbonații este prevăzută să crească, în proporție de 7—8%/an, în anii '80. Policarbonații se utilizează, în special pentru glazurare (înlocuirea sticlei), în industria electronică, în industria de automobile și pentru mașini de birou. Aceste rășini sînt cunoscute pentru rezistența lor excepțională la șoc, rezistența mare la căldură și stabilitate dimensională. Ele pot fi transparente, translucide sau opace și sînt prelucrate obișnuit prin extrudere, injecție și formare.

ECN nr. 1054, 1982, p. 26

L.B.

Conform convenției care se va încheia între Turcia, Kuweit și Tunisia, se vor construi, în Turcia, instalații pentru producerea a 1 400 t/zi DAP și 1 500 t/zi azotat de amoniu, utilizînd amoniac și acid fosforic din import. Se estimează că cheltuielile pentru realizarea acestui proiect vor fi de aproximativ 350—500 mil. dolari, în funcție de locul de amplasare a instalațiilor.

ECN nr. 1054, 1982, p. 25

L.B.

Noua instalație de superfosfat, cu o capacitate de 100 000 t/an, de la Cartagena — Spania a intrat recent în funcțiune și se prevede că în anul 1983 va ajunge să lucreze la întreaga capacitate. Cea mai mare parte a producției obținute va fi consumată pentru obținerea îngrășămintelor NPK și PK.

Fertilizer International, nr. 161, 1982, p. 3

L.B.

În Australia, la Geelong, a intrat în producție o nouă instalație de acid fosforic cu o capacitate de 100 t/zi P_2O_5. Instalația a fost construită de societatea Lurgi Chemie din R. F. Germania, care a utilizat procedeul cu semihidrat a lui Norsk Hydro Fertilizers Ltd.

Fertilizer International, nr. 161, 1982, p. 16

L.B.

În Singapore se va construi o instalație de etilenoxid/glicoli, care va intra în funcțiune în anul 1984. Instalația va avea o capacitate de 90 000 t/an glicol, a fost estimată la un cost de 200 mil. dolari și va utiliza ca materie primă etilena de la o instalație cu o capacitate de 300 000 t/an, care va intra în funcțiune în anul 1983.

ECN nr. 1057, 1982, p. 34

L.B.

Societatea Lurgi Kohl and Mineraloeltechnik va construi instalații de hidrogen purificat în Brazilia și în Filipine. Ambele instalații vor intra în producție în anul 1984 și vor utiliza tehnologia Lurgi. Instalația de hidrogen din Brazilia va face parte din complexul de anilină de la Belford Roxo și va utiliza ca materii prime benzină grea sau gaz natural, alternativ.

ECN, nr. 1057, 1982, p. 30

L.B.

Societatea Rhône-Poulenc a anunțat că va investi 90 mil. FF pentru construcția unei instalații de producere a derivaților de anilină clorurată la complexul său de la St. Fons din Franța. Aceasta va permite producerea a 3,5-dicloranilinei utilizînd un procedeu pus la punct de societate. 3,5-Dicloranilina este intermediarul principal pentru producerea aprodionei, un fungicid activ pus la punct și comercializat de secțiunea agrochimică a lui Rhône-Poulenc. Capacitatea inițială a instalației va fi de 1 100 t/an și va intra în funcțiune în anul 1984.

ECN nr. 1058, 1982, p. 29

L.B.

Societatea Foster-Wheler din Spania a încheiat o convenție, în valoare de 300 mil. dolari, pentru construcția unei instalații de antibiotice în apropiere de Bagdad în Irak. La intrarea în funcțiune în anul 1985, instalația va produce penicilină, tetraciclină, eritromicină și alte peniciline semisintetice.

La chimica e L'industria, nr. 7—8, 1982, p. 538

L.B.

Societatea American Hoechst Co a semnat un contract cu societatea Jacob Engineering pentru construirea unei instalații de acid monocloracetic la Baton Rouge — S.U.A. Instalația va avea o capacitate de 181 000 t/an, va intra în funcțiune în anul 1983 și va costa peste 25 mil. dolari.

Inf. Chim. nr. 222, 1982, p. 74

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Diradicali şi stări de triplet. Articolul are ca punct de plecare importanţa pe care o prezintă noţiunile bazate pe diradicali şi stări de triplet, mai ales în cadrul unor fenomene mai complexe. O analiză a materialului teoretic şi experimental existent arată că nici una din aceste noţiuni nu poate fi definită în mod univoc şi că există doar domenii de valabilitate parţială. Cu toate acestea, noţiuni bazate pe sisteme de doi spini s-au dovedit a fi utile în elucidarea fenomenologică a mecanismelor reacţiilor chimice, precum şi ale altor procese termice, optice şi biologice. Aceasta se referă în special la cazurile în care o tratare prin mecanică cuantică şi statistică a sistemului global este deocamdată problematică. După stabilirea relaţiei dintre datele experimentale, mai ales spectroscopice, privind sistemele de doi spini faţă de modelele teoretice, se schiţează modalităţi de abordare a diferitelor caracteristici statice şi dinamice ale sistemelor moleculare. Sînt scoase în evidenţă probleme ale multiplicităţii, respectiv scindarea multipleţilor stărilor fundamentale. Se cercetează care sînt tipurile de structuri ataşate sistemelor de doi spini şi rolul jucat de acestea în fizică, chimie şi biologie.

STÖSSER, R., Z. Chem., 23, nr. 1, ian. 1983, p. 7—17.

A.W.

Corelarea proprietăţilor spectroscopice ale moleculelor aromatice cu vitezele de fragmentare a ionilor lor moleculari metastabili în spectrometrul de masă. Între proprietăţile spectroscopice (UV şi RMN) ale unor sisteme aromatice — hidrocarburi aromatice policiclice şi bifenili cloruraţi — şi vitezele de fragmentare a ionilor moleculari metastabili corespunzători, în regiunea de cîmp liber a unui spectrometru de masă, s-au găsit unele corelaţii neaşteptate. Semnificaţia acestor corelaţii empirice a fost căutată în teoria cvasi-echilibrului a spectrelor de masă. În cazul hidrocarburilor aromatice policilice, pentru care se dispune de date complete, se poate găsi o interpretare valabilă a corelărilor considerînd energia de ionizare ca parametru fundamental. Pentru clorbifenili lipsa datelor necesare nu permite o interpretare completă. Cea mai bună explicaţie disponibilă pare să implice o schimbare sistematică în funcţia energiei de precipitare cu o creştere a interacţiunii sterice în jurul legăturii bifenil.

BOYD, K. R. şi SHUSHAN, B., Can. J. Chem., 60, nr. 19, 1 oct. 1982, p. 2484—2499.

T.S.

Neechivalenţa atomilor de fluor în grupări trifluormetil. Cei trei atomi de clor din N.N-dialchilamidă şi din clorura acidului 2,2-metoxifenil-3,3,3-trifluorpropanoic pot fi diferenţiaţi magnetic la temperaturi sub −60°C şi prezintă un model evident de cuplare ABC, din care se deduc uşor deplasările chimice şi constantele de cuplaj geminal. Spectrele RMN efectuate la temperatură de −100°C arată că deplasările chimice se întind pe un interval de circa 10 p.p.m. şi constantele de cuplaj geminal sînt în medie de circa 110 Hz. Se observă un cuplaj de cinci legături de circa cinci Hz între atomii de hidrogen ai grupei metoxi şi unul dintre atomii de fluor neechivalenţi ai grupei trifluormetil. Bariera rotaţiei împiedicată a grupei trifluormetil în jurul legăturii simple este de ordinul 36—46 kJ/mol.

KHAN, M. A., TAVARES, D. F. şi RAUK, A., Can. J. Chem., 60, nr. 19, 1 oct. 1982, p. 2451—2455.

T.S.

Solubilizarea permanganatului de potasiu în prezenţa polietilenglicolilor. Se compară proprietăţile diverşilor polieteri ciclici sau aciclici de a solubiliza permanganatul de potasiu în solvenţi organici. Ca o comportare generală, se constată că efectul compuşilor ciclici (eteri coroană) este mai accentuat decît al compuşilor aciclici cu masă moleculară comparabilă. Fiecare mol de eter-18-coroană-6 este capabil să solubilizeze un mol de permanganat de potasiu în majoritatea solvenţilor în timp ce polimerul linear corespunzător, dimetiloctaetilenglicolul, este mult mai puţin eficace, mai ales în solvenţi cu polaritate redusă. Polimerii cu lanţuri foarte lungi pot complexa mai mult de un mol de ion de potasiu pe mol de polieter, solubilizînd mai mult de un mol de permanganat de potasiu. Compararea rezultatelor cu alte studii privind polietilenglicolii aciclici sugerează că aceştia pot avea structuri elice, în care ionii de potasiu, complexaţi de oxigen, se află în interior, iar anionii permanganat sînt dispuşi la exterior.

LEE, D. G. şi KARAMAN, H., Can. J. Chem., 60, nr. 19, 1 oct. 1982, p. 2456—2459.

T.S.

Elucidarea şi identificarea structurii prin metoda de cromatografie de gaze — spectroscopie în infraroşu. 2. Studiul CG-IR al produselor de autooxidare a hexadecanului. Autorii au examinat produsele de oxidare în fază lichidă şi pe suprafaţă solidă a hexadecanului prin metoda CG-IR. Ei au stabilit că în amestecul rezultat, în cele mai mari cantităţi apar acizi, cetone şi γ-lactone, iar în cursul oxidării în fază lichidă se formează şi produse de cracare parafinice. Pe baza spectrului în IR se poate stabili mai ales tipul de produs, astfel încît pentru identificarea membrilor seriilor omologe este suficient să se identifice un singur membru prin metoda cromatografiei de gaze tradiţională, pentru identificarea celorlalţi membri fiind suficiente absorbţiile în IR caracteristice.

LAJOS, I., DANÓCZI, R., JALSOVSZKY, GY. şi HOLLY, S., Magy. Kém. Folyóirat 88, nr. 11, noiem. 1982, p. 488—492.

A.W.

Proprietăţile alchilsulfaţilor de sodiu în soluţii apoase diluate. Lucrarea prezintă aplicarea unui model structural stabilit anterior pentru alcanoaţii de sodiu la alchilsulfaţii de sodiu. Modelul se bazează pe volumele molare la diluţie infinită şi numerele de hidratare determinate din măsurători de presiuni de vapori şi forţe electromotoare. Densităţile şi viteza de dispersie a alchilsulfaţilor de sodiu în soluţii apoase au fost măsurate la 298,2 K. Modelul împarte catena hidrocarbonată în mai multe părţi, calculînd volumele parţiale molare pentru fiecare parte. O comparaţie între alcanoaţi şi alchilsulfaţi relevă că distanţele de la sarcina negativă la cei mai apropiaţi atomi de carbon au importanţă pentru volumul parţial molar al acestor grupări metilenice.

BACKLUND, S. şi alţii, Finn. Chem. Lett., nr. 6—8, 1982, p. 147—151.

T.S.

Interacţiunea agenţilor activi de suprafaţă cu polimeri în soluţie apoasă. 4. Măsurători de difuziune a luminii. Articolul redă un studiu asupra interacţiunii dintre polivinilpirolidonă (PVP) şi dodecilsulfat de sodiu (DSS) într-o soluţie apoasă de $NaNO_3$ 0,1 M, prin metoda difuziunii luminii. Intensitatea luminii difuzate în funcţie de unghiul de difuziune şi de compoziţia luminii este interpretată considerînd sistemul atît o soluţie de polimer într-un solvent mixt, cît şi o soluţie de molecule complexe PVP-DSS. Moleculele complexe PVP-DSS au fost găsite omogene din punctul de vedere al compoziţiei moleculare, ceea ce oferă posibilitatea determinării compoziţiei complexului pe baza difuziunii luminii. Raza de giraţie variază cu conţinutul de DSS al moleculelor complexe după o curbă de minim, ceea ce se poate explica prin contractarea colacului de polimer sau prin repartiţia neuniformă a DSS în colacul de polimer.

GILANYI, T., WOLFRAM, E. şi IRINYI, GY., Magy. Kém. Folyóirat, 88, nr. 11, noiem. 1982, p. 508—512.

A.W.

Cercetări privind comportarea emulgatorilor la suprafeţele-limită. S-a studiat stabilitatea peliculelor superficiale ale diferiţilor emulgatori pe o suprafaţă-limită aer-apă, cu ajutorul unei balanţe de pelicule Langmuir-Adam. Rezultatele arată că, în funcţie de natura restului liofil şi de tăria hidrofilităţii emulgatorului, se formează pelicule superficiale de stabilităţi diferite. Emulgatorii cu resturi lipofile saturate şi hidrofilie slabă dau pelicule superficiale monomoleculare stabile, cu o mare presiune

de rupere. O excepţie o constituie sărurile acidului stearoil-lactic, care formează pelicule superficiale stabile cu o mare presiune de rupere, deşi posedă proprietăţi hidrofile accentuate. Emulgatorii cu componenţe lipofile saturate şi un caracter hidrofil pronunţat dau pelicule superficiale nestabile, la fel ca şi emulgatorii cu hidrofilie joasă şi ridicată, avînd resturi lipofile nesaturate.

SCHUSTER, G., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **109**, nr. 1, 13 ian. 1983, p. 3—9.

A.W.

Cinetica reacţiilor $Co_2(CO)_8$ — dependente ale $HCo(CO)_4$ cu olefine. Carbonilarea şi hidrogenarea cu $HCo(CO)_4$ a legăturilor duble carbon-carbon izolate sau conjugate cu grupă extractoare de electroni necesită în general prezenţa $Co_2(CO)_8$. Ambele reacţii sînt de ordinul 1/2 faţă de $Co_2(CO)_8$ şi de ordinul întîi faţă de olefină. Raportul vitezelor de carbonilare şi hidrogenare depinde de raportul dintre concentraţiile de CO şi $HCo(CO)_4$ şi descreşte în ordinea: 1-heptenă > 2- sau 3-heptenă > acrilat de etil. Temperatura mai ridicată favorizează hidrogenarea faţă de carbonilare. Utilizînd $DCo(CO)_4$, practic nu se observă un efect cinetic de izotopi la carbonilare, dar la hidrogenare s-a observat un efect al mediului.

UNGVÁRY, F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **111**, nr. 2, 1982, p. 117—130.

A.W.

Izomerizarea butenelor peste KC_8. Grafitul reacţionează cu metale alcaline formînd o varietate de compuşi de intercalare de natură asemănătoare metalelor de tranziţie. În aceste substanţe, atomii metalelor alcaline nu sînt distribuiţi la întîmplare între straturi de natura grafitului ci au o reţea stratificată în această structură. Compuşii de intercalare corespunzători se manifestă ca nişte compuşi stoichiometrici definiţi. Un exemplu îl prezintă KC_8. Deşi compuşii de intercalare a grafitului se cunosc de cîţiva ani, proprietăţile lor catalitice şi de suprafaţă de abia au început să fie studiate. În recenta lucrare, autorii au studiat izomerizarea butenelor folosind drept catalizator KC_8. Peste acest compus, au loc o migrare a dublei legături şi o izomerizare *cis-trans*, ceea ce nu se observă în cazul grafitului. Centrii activi ai catalizatorului sînt atribuiţi KC_8 şi nu atomilor de potasiu. Din vitezele de reacţii şi raporturile de selectivitate au fost calculate toate constantele relative de viteză şi energia de activare a reacţiei. Se consideră că reacţia are loc printr-un mecanism alilic. Din graficul triunghiular calculat din constante de viteză rezultă un profil *cis*-convex care se atribuie faptului că constanta de viteză a izomerizării 1-butenei la *cis*-2-butenă este mai mare decît cea la *trans*-2-butenă şi cea a *cis*-2-butenă la *trans*-2-butenă.

TSUCHIYA, S., MISUMI, T., OHUYE, N. şi IMAMURA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 10, oct. 1982, p. 3089—3092.

E.B.

Studiul cineticii chemosorbţiei oxigenului pe V_2O_5—Ti_2O_3. Pentoxidul de vanadiu, V_2O_5, este cunoscut ca un important catalizator pentru reacţii de oxidare. Numeroase cercetări privind structura, comportarea termică, activitatea catalitică şi capacitatea de adsorbţie au stabilit că anomaliile de comportare ale V_2O_5 se datoresc geometriei particulare şi compoziţiei diferite a oxidului. Prezenţa unei stări mai scăzute de valenţă este responsabilă pentru efectul catalitic. Din studii de chemosorbţie a oxigenului pe amestec V_2O_5—Ti_2O_3 în raport molar 3:1 se constată o creştere a activităţii faţă de oxidul pur. S-a încercat corelarea activităţii catalitice cu schimbarea stărilor de oxidare din determinări de raze X, analiză termodiferenţială şi măsurători magnetice ale unor probe. S-a observat că, în toate cazurile, este respectată ecuaţia Elovich. Pe baza rezultatelor obţinute s-a propus mecanismul posibil al reacţiei.

DE, K. S. şi GADGIL, K., J. Indian Chem. Soc., **59**, iul. 1982, p. 846—852.

T.S.

Sinteza directă a unor carbonaţi ciclici în prezenţă de compuşi organometalici. Catalize prin sisteme formate din compuşi ai elementelor din grupele IV A, V A şi VI A şi o bază Lewis. În lucrări precedente, autorii au arătat că halogenuri de organo-antimoniu pentavalent, ca Ph_4SbBr şi Ph_3SbBr_2, sînt catalizatori foarte eficienţi pentru reacţia de cicloadiţie a dioxidului de carbon (CO_2) la oxirani conducînd la carbonaţi ciclici corespunzători (1,3-dioxolan-2-one). În prezentul studiu au fost efectuate cicloadiţii catalizate de trifenil-derivaţi de Sn^{IV}, Ge^{IV}, Sc^{IV} şi Bi^{V} şi demetil- şi difenil-derivaţi de Te^{IV}. S-a constatat că activităţile acestor halogenuri cresc în ordinea Sb > Te > Sn ≫ Bi, Ge şi Si. S-a încercat să se mărească activitatea catalitică a halogenurilor organometalice prin încorporarea unei cantităţi echimoleculare de o bază Lewis, ca trietilamină, piridină şi trifenilfosfină, în halogenurile organometalice. În sistemele catalitice binare, ordinea activităţilor catalitice este Sn > Te > Sb ≫ Bi, Ge şi Si. Sistemele halogenură organo-staniu cu bază Lewis manifestă cea mai ridicată activitate catalitică.

NOMURA, R., KIMURA, M., TESHIMA, S., NINAGAWA, A. şi MATSUDA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 10 oct. 1982, p. 3200—3203.

E.B.

Recuperarea platinei din catalizatori uzaţi. Catalizatori de platină pe suporturi de alumină sînt folosiţi pe scară largă în industria de prelucrare a petrolului. După o anumită perioadă, însă, activitatea catalizatorului scade ireversibil şi metalul nobil trebuie recuperat. Pentru alegerea unui procedeu pentru recuperarea platinei sînt concludenţi tipul şi concentraţia impurităţilor, posibilităţile de valorificare a produselor reziduale, randamentul în platină, cheltuielile tehnologiei etc. Indicaţiile din literatură sînt contradictorii. În articol se descrie recuperarea platinei din catalizatori uzaţi pe suport de alumină prin dezagregare selectivă fie cu soluţie concentrată de hidroxid de sodiu, fie cu acid sulfuric diluat în prezenţă de inhibitori, adică de substanţe cu acţiune reducătoare asupra platinei. În acest sens s-au dovedit eficace acizii mono- şi dicarboxilici şi sărurile şi sulfurile lor. În cazul dezagregării acide, randamentele în platină sînt în medie 99,92%. De asemenea, faptul că fluorul conţinut în catalizatorul uzat trece complet în filtratul acid uşurează prelucrarea ulterioară a concentratului de platină.

JELJASKOVA, M., SARIEV, I., KORALSKA, S., PANKOVA, M. şi JANTSCHEVA, M., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 12, dec. 1982, p. 651—653.

E.B.

Caracterizarea aluminei. Alumina este folosită frecvent drept catalizator sau ca suport pentru catalizatori în procese industriale importante (deshidratări, izomerizări, cracări, polimerizări, condensări şi alchilări). S-a constatat că probele de alumină din diferite surse prezintă activităţi diferite. Activitatea şi selectivitatea catalitică a aluminei pot fi modificate prin impregnare cu alcalii sau ioni de halogen. În lucrare este corelată activitatea unor alumine obţinute prin impregnarea aluminei pure cu ioni de potasiu şi de fluor, cu căldurile de adsorbţie a piridinei, ca o măsură a tăriei acidităţii. Reacţia-test pentru stabilirea activităţii catalitice a fost deshidratarea ciclohexanolului, urmată de izomerizare, obţinîndu-se ca produse 1- şi 3-metilciclopentena. Determinarea căldurilor de adsorbţie s-a făcut prin tehnica cromatografică de puls, în domeniul 180—250°C. S-a constatat că, în acest caz, căldurile de adsorbţie descresc cu adăugarea ionilor de potasiu şi cresc cu adăugarea ionilor de fluor. Alumina pură are o aciditate totală considerabilă, aciditatea Brönsted fiind neglijabilă. Viteza de deshidratare a ciclohexanolului a fost mai mare iniţial, scăzînd cu creşterea timpului de contact. Ciclohexena formată intermediar înregistrează un maxim la timp de contact mediu şi apoi începe să scadă.

KRISHNASAMY, V. şi RATNASAMY, P., J. Indian Chem. Soc., **59**, iul. 1982, p. 839—842.

T.S.

CHIMIE ANALITICĂ

Un nou sistem reactiv pentru analiza fotometrică a seleniului. Seleniul şi compuşii săi bine cunoscuţi pentru toxicitatea lor, incluşi în listele cu substanţe cancerigene, sînt larg răspîndiţi în vegetale, în special în crucifere, tutun, hîrtia de ţigări etc. Lucrarea prezintă un nou sistem reactiv pentru determinarea fotometrică a conţinutului de seleniu constînd din 4-nitrofenilhidrazină şi 8-guinolinol. 4-Nitrofenilhidrazina este oxidată cu acid selenios la clorura de 4-nitrofenildiazoniu care este cuplată cu 8-guinolinol pentru a forma un colorant de tip azoxi. Colorantul dă o culoare purpurie intensă în mediu alcalin cu absorbţie maximă la 550 nm. Sistemul colorat respectă legea lui Beer în domeniul 7—45 μg Se/25 ml. Coeficientul molar de extincţie şi sensibilitatea Sandell sînt $3{,}2 \cdot 10^4$ $mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ şi, respectiv, 0,0025 $\mu g/cm^2$. Metoda se aplică la determinarea seleniului din materiale complexe, ca frunzele de varză şi hîrtia de ţigări.

BHATT, A. şi GUPTA, V. K., J. Indian Chem. Soc., 59, iul. 1982, p. 888—890.

T.S.

Determinarea spectrofotometrică a seleniului în pirite şi cenuşi de pirită. A fost elaborată o nouă metodă spectrofotometrică de dozare a seleniului în pirite şi cenuşi de pirită, bazată pe capacitatea seleniului(IV) de a reacţiona cu toluenul în mediu de H_2SO_4 concentrat, formînd bisulfatul de tri-*p*-tolilselenoniu (BTTSe), complex care prezintă o fotoabsorbţie specifică în domeniul ultraviolet. În prima etapă a analizei se face complexarea Se(IV) din soluţie sulfurică cu toluenul, după care complexul BTTSe se extrage cu cloroform. Densitatea optică a extractului se determină la 245 nm. Metoda elaborată se caracterizează prin rapiditate şi precizie.

EPIFANOV, D. S., SÎSKOVA, V. P., KONEAHINA, L.V. şi DOLGORUKOV, A. S., Zav. Lab., 49, nr. 1, ian. 1983, p. 16—17.

G.G.

Determinarea cadmiului prin extracţie şi fotometrare cu ajutorul derivaţilor pirazolonei. S-a stabilit o nouă metodă analitică de extragere a cadmiului din soluţii amoniacale, bazată pe extracţie cu o soluţie 0,05 mol/l diantipiriltiouree (DATU) în cloroform. Pentru a se asigura o trecere cantitativă a cadmiului în complexul format cu DATU, este necesar un exces de DATU dublu faţă de cantitatea stoichiometrică. Fotometrarea extractului se face în mediu acid (H_2SO_4), în prezenţa unor adaosuri de crompirazol, acid ascorbic şi iodură de potasiu. Determinarea nu este deranjată de prezenţa ionilor de Zn, Fe, Co, Mg şi este deranjată de prezenţa în soluţie a ionilor de Cu şi Hg.

DEGTEV, M. I., TOPOROV, L. L. şi JIVOPISŢEV, V. P., Zav. Lab., 49, nr. 1, ian. 1983, p. 7—9.

G.G.

Determinarea unor cantităţi de microgram de tantal(V) cu *p*-sulfobenzenazo-4-(2,3-dihidroxi-5-cloropiridină). Substanţa din titlu reacţionează cu tantalul(V) formînd o soluţie de culoare portocalie cu absorbanţa maximă la 510 nm. Reacţia este lentă la temperatura camerei (27°C) şi este completă în 10 min la 60°C. Utilizarea acidului citric previne precipitarea şi hidroliza pentoxidului de tantal. Culoarea este stabilă cel puţin 16 ore. S-a studiat influenţa temperaturii şi timpului de încălzire, a *p*H-ului, a concentraţiei reactanţilor şi a altor variabile. Sistemul urmează legea lui Beer în domeniul de concentraţii studiat. Domeniul optim de concentraţie pentru determinări într-o celulă de 10 mm este de 1—12 μg tantal(V). Absorbţia molară a complexului este de $2{,}13 \cdot 10^5$ L $mol^{-1}cm^{-1}$. Raportul metal-ligand de 1:2 a fost găsit prin măsurători spectrofotometrice şi confirmat prin metoda Job de variaţii continue şi a raportului molar.

SHARMA, Y., BOYD, D. W. şi ALBRECHT, A. M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 111, nr. 1, 1982, p. 65—68.

A.W.

Determinarea prin cromatografie de gaze a substanţelor urît mirositoare, care poluează aerul. 1. Autorii au sintetizat pe baza publicaţiilor din literatură metodele de cromatografie de gaze de separare, identificare şi determinare cantitativă a aminelor, ca reprezentante ale substanţelor organice urît mirositoare, din aer. În articol sînt trecute în revistă diferitele metode de luare de probe şi adsorbenţii utilizaţi mai recent. Pe baza cercetărilor de pînă acum, umplutura Tenax-GC pare cea mai indicată pentru fixarea unor poluanţi aflaţi în urme. Cu ajutorul unor coloane capilare conţinînd o fază staţionară aleasă în mod adecvat, pot fi separate şi adesea determinate în cantităţi de pg-ng, fără formare de derivaţi, atît aminele alifatice, cît şi cele aromatice.

HLAVAY, J., VIGH, GY., VARGA, I. şi INCZÉDY, J., Magy. Kém. Lapja, 37,, nr. 12, dec. 1982, p. 536—541.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Factorii care influenţează viteza de formare a hidrurii de sodiu. S-a cercetat variaţia vitezei de formare a hidrurii de sodiu în funcţie de temperatura de reacţie (280—320°C), de presiunea hidrogenului (1,6—4,1 MPa) şi de cantitatea de gaz de adaos (0,5—4,5 g CO/100 g Na) şi s-a determinat influenţa condiţiilor de lucru asupra valorilor constantei lui Arrhenius. Au fost trasate diagramele care descriu corelaţiile arătate. S-a constatat că hidrura de sodiu pulverulentă, formată în reacţie, constituie în continuare un catalizator al procesului de sinteză.

PROCHAZKA, V. şi KRÍŽ., P., Chem. Prům., 33(58), nr. 1, ian. 1983, p. 13—17.

G.G.

Mecanismul proceselor de reducere directă a oxizilor de tantal, zirconiu şi hafniu. Procesul de reducere directă cu carbon a oxizilor Ta_2O_5, ZrO_2 şi HfO_2 prezintă un deosebit interes practic pentru metalurgia acestor metale. Cercetarea procesului a arătat că reducerea oxizilor are loc în urma migrării oxigenului din interiorul granulelor spre suprafaţă şi de reacţia cu agentul de reducere, însoţită de deplasarea fazei solide mai jos de limita inferioară de omogenitate a oxidului. Conform diagramelor de echilibru Me-O, apare faza α, care constituie o soluţie solidă a oxigenului în metal. Produsele gazoase ale reacţiei sînt formate, în fazele iniţiale, din suboxidul de carbon C_3O_2, iar la temperaturi ridicate (1200—1300°C) din CO.

LIUBIMOV, V. D., ŞVEIKIN, G. P. şi ALAMOVSKI, S. I., J. Neorg. Him., 27, nr. 12, dec. 1983, p. 3015—3019.

G.G.

Interacţiunile oxizilor metalici cu agenţi de chelare. S-a studiat influenţa *p*H-ului şi temperaturii asupra interacţiunilor EDTA cu dispersii coloidale de magnetită. În general, adsorbţia agentului de chelare pe magnetită este similară cu cea pe hematită, exceptînd faptul că densităţile de adsorbţie sînt întrucîtva mai mari pe acesta din urmă. Comportarea EDTA pe Fe_3O_4, observată la valori de *p*H sub sau peste punctul izoelectric, sugerează formarea de legături chimice între adsorbent şi adsorbat. Magnetita se dizolvă în soluţii de EDTA mult mai repede decît hematita. S-a constatat că la temperaturile studiate, pierderea de fier este mai mare în soluţiile acide în care adsorbţia este mai mare. Pe baza observaţiilor experimentale se conclude că EDTA complexat pe suprafaţa magnetitei la ionii Fe^{2+} şi Fe^{3+} cauzează ruperea preferenţială a legăturii Fe^{2+}—O.

CHANG, H. C. şi MATIJEVIC, E., Finn. Chem. Lett., nr. 6—8, 1982, p. 90—95.

T.S.

Chimia stării solide a fluorului. O tentativă de abordare. Datorită faptului că fluorul este în tabloul periodic elementul cel mai electronegativ, fluorurile prezintă în chimia stării solide proprietăţi cît se poate de specifice. Unele din acestea, care sînt deosebit de semnificative, sînt următoarele: număr de conducţie mai ridicat, absenţa defectelor extinse, covalenţă joasă, descreştere accentuată a punctului Curie feroelectric cînd fluorul înlocuieşte oxigenul, interacţiune magnetică slabă prin anionul F^-, existenţa unor conductoare ionice rapide, durată de viaţă lungă a nivelelor excitate în interiorul configuraţiei 4f. Sînt discutate şi aspecte ale utilizărilor industriale.

HAGENMULLER, P., Z. Chem., **23**, nr. 1, ian. 1983, p. 1—7.

A.W.

Absorbţia cobaltului pe un absorbent modificat cu etilendiamina. S-au cercetat condiţiile optime de extragere a cobaltului din soluţii, folosind drept absorbent copolimerul etilendimetacrilat-2,3-epoxipropilmetacrilatului, modificat cu diverşi modificatori, şi anume: etilendiamina, dietilamina, acidul iminodiacetic. S-au stabilit condiţiile de absorbţie a cobaltului, aflat în soluţii apoase sub forma de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, precum şi condiţiile de eluare cu soluţii acide (HCl, $HClO_4$, HNO_3). S-a determinat structura complecşilor cobaltului cu agenţii de absorbţie modificaţi.

KALALOVA, E. şi POPULOVA, O., J. Neorg. Him., **27**, nr. 12, dec. 1982, p. 3145—3152.

G.G.

Complecşi de metale tranziţionale ai tridentaţilor dibazici cu oxigen şi azot ca puncte coordinative. Au fost sintetizaţi doi noi tridentaţi dibazici prin condensarea pirol-2-carboxialdehidei cu β-aminoacizi. S-au izolat complecşi ai tridentaţilor cu Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), şi Cu(II). Aducţii moleculari sintetizaţi au stoechiometria 1 : 1 şi au fost caracterizaţi prin analiză elementară, masa moleculară, conductanţă şi date potenţiometrice, magnetice şi spectroscopice. Au fost evaluaţi de asemenea şi diverşi parametri spectroscopici şi anume, 10 Dq, B, ν_2/ν_1 şi λ pentru aceşti complecşi. Studiile în IR arată că ligandul coordinează prin azotul pirolic, azotul azometinic şi grupa sulfonat în afară de trei molecule de apă, formînd un chelat ce prezintă o stereochimie octaedrică. Este de aşteptat ca cei doi liganzi să fie structural similari şi să se comporte ca tridentaţi dibazici.

GUPTA, C. P., SHARMA, K. G., MATHUR, R. P. şi MEHTA, R. K. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **111**, nr. 1, 1982, p. 19—25.

A.W.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţia fotoindusă de deschiderea ciclului a 1-(2-naftoil)aziridine. În continuarea studiilor lor, autorii au investigat fotoreacţia şi postreacţia a 1-(2-naftoil)aziridinelor (NAz), într-o serie de hidrocarburi clorurate şi bromurate, la temperatura camerei, în condiţii dezaerate. S-a constatat formarea unor amide secundare, precum şi a unui produs de transpoziţie a 2-(2-naftil)-2-oxazolinei. Viteza iniţială a formării amidelor secundare creşte cu descreşterea energiei de disociere a legăturii carbon—halogen din hidrocarburile halogenate. S-a confirmat că produsul de transpoziţie a 2-(2-naftil)-2-oxazolinei este supus unei reacţii fotochimice de deschiderea ciclului formînd N-(2-cloretil)-2-naftilamida sau N-(2-brometil)-2-naftilamida.

NISHIMOTO, S., IZUKAWA, T. şi KAGIYA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 9, sept. 1982, p. 2937—2941.

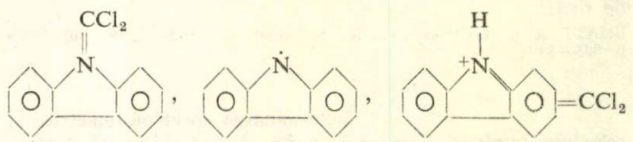
E.B.

Conversia metanolului în hidrocarburi peste acid dodecawolframofosforic. Anumiţi heteropoliacizi au o mare aciditate solidă şi sînt foarte activi catalizatori pentru diferite reacţii catalizate acid. Astfel, acidul dodecawolframofosforic are o mai mare activitate pentru deshidratarea 2-propanolului decît zeolitul hidrogen-Y. În articol sînt discutate influenţele diferiţilor parametrii de reacţie la conversia metanolului peste acid dodecawolframofosforic la hidrocarburi, cum sînt temperatura şi presiunea parţială a metanolului. Randamentul în hidrocarburi creşte cu timpul de contact. Nu s-a observat o accelerare a vitezei de formarea de hidrocarburi, în contrast cu conversia peste zeolitul ZSM-5. Diferenţa între cinetica reacţiei de conversie peste acid dodecawolframofosforic şi cea peste zeolitul ZSM-5 este atribuită faptului că moleculele de acid sînt sorbite şi supun conversia în interiorul masei de acid solid.

BABA, T., SAKAI, J., WATANABE, H. şi ONO, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 8, aug. 1982, p. 2555—2559.

E.B.

Fotooxidarea carbazolului în prezenţa tetraclorurii de carbon. Pentru reacţia carbazolului cu tetraclorura de carbon s-a propus un mecanism fotochimic primar de transfer de electron. Reacţia fotochimică secundară constă în transformarea radicalului cation al carbazolului în cuşca de solvent pentru formarea următorilor intermediari.



α β γ $i (i = 1,2,3,4)$

Prezenţa amoniacului în timpul iradierii sau după aceasta influenţează mecanismul secundar de transformare şi formarea fotoproduselor termodinamic stabile. Dacă se adaugă amoniacul după iradiere, se obţin ca produse principale ciano-N-carbazolul, ciano-1-carbazolul şi ciano-3-carbazolul. Mecanismul formării acestor compuşi a fost explicat prin reacţia chimică a amoniacului cu cationi α şi γ_1. Dacă amoniacul este prezent în soluţia de carbazol în CCl_4 în timpul iradierii, se obţin ca produse principale N,N′-dicarbazil şi ciano-N-carbazol, iar ca produse secundare 3-(N-carbazil) carbazol, 3,9-di-(N-carbazil)carbazol şi N-ciano-3-(N-carbazil) carbazol. În acest caz factorul determinant în transformările fotochimice secundare sînt radicalii β, care se formează prin reacţia amoniacului cu cationii radical ai carbazolului.

ZELENT, B. şi DUROCHER, G., Can. J. Chem., **60**, nr. 19, 1 oct. 1982, p. 2442—2450.

T.S.

Proprietăţile săpunurilor de sodiu ale acizilor graşi saturaţi. Lucrarea prezintă modul de preparare şi proprietăţile săpunurilor de sodiu pure ale acizilor graşi cu număr par şi impar de atomi de carbon (de la C_9 la C_{19}). Toate proprietăţile şi caracteristicile săpunurilor au fost evaluate la 60°C, în apă distilată. Săpunurile acizilor graşi cu număr par şi impar de atomi de carbon par să se comporte ca două serii distincte de agenţi activi de suprafaţă în ceea ce priveşte solubilitatea şi concentraţia micelară critică. Soluţiile apoase ale săpunurilor acizilor cu catene mai lungi prezintă anomalii, probabil datorită încolăcirii catenelor hidrofobe mai lungi, în timp ce săpunurile acizilor cu catene mai scurte, avînd valori foarte mari ale concentraţiei micelare critice sînt neeficienţi ca agenţi activi de suprafaţă la concentraţii uzuale.

SHETH, G. N. şi SUBRAHMANYAM, V. V. R., J. Indian Chem. Soc., **59**, nr. 7, iul. 1982, p. 860—862.

T.S.

Reacţii Ritter pe steroizi. 2. Reacţia 14,15-epoxizilor epimeri şi a 15 β, 16 β-epoxidului din seria oestratrienei cu acetonitril şi BF_3-eterat. Reacţia Ritter a 14,15-epoxizilor epimeri dă, în cea mai mare parte prin izomerizare, 15-ceto-compuşi. În afară de aceasta, din 14α,15β-epoxid se izolează 6% 14β-acetamino-15α-alcool, iar din 14ß,15β-epoxid se izolează 15% 15α-acetamino-14β-alcool. În condiţiile reacţiei Ritter are loc cu uşurinţă o izomerizare a 15β,16β-epoxidului, astfel încît practic nu se poate obţine 16α-acetamino-15β-alcoolul. O cale abordabilă preparativ (randamente de 50—60%) pentru obţinerea acetaminoalcoolilor trece prin azidoalcoolii ce se obţin uşor din epoxizi,

care sînt apoi reduşi şi acilaţi. Se discută spectrele ^1H-RMN şi de masă ale acetaminoalcoolilor.

SCHUBERT, G., SCHNEIDER, GY., SCHADE, W. şi DOMBI, GY., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **111**, nr. 2, 1982, p. 173—187.

A.W.

Planificarea, prepararea şi cercetarea biologică a analogilor şi antagoniştilor de ecdizonă. Autorii au căutat să clarifice unele elemente ale corelaţiei dintre structura ecdisteroizilor şi acţiunea ecdizonică. (Ecdizonele sînt hormonii de metamorfozare, cu alte cuvinte de năpîrlire a insectelor, care sînt răspunzătoare de dezvoltarea în etape a insectelor). Ei au preparat şi au testat biologic compuşi cu schelet de colestan, pregnan, androstan şi oestran, care sînt mai simpli decît ecdisteroizii, dar conţin elemente structurale caracteristice acestora. Studiile biologice au fost efectuate pe de o parte in vitro, pe discuri imaginale de Drosophila, iar pe de altă parte, substanţele testate au fost echilibrate pe receptori izolaţi cu ecdisteroizi radioactivi. Ei au stabilit că şi compuşi cu structura mai simplă decît a ecdisteroizilor sînt capabili să se fixeze pe receptor, dar aceştia fie că manifestă o acţiune ecdizonică mai slabă, fie sînt antagonişti. O acţiune antiecdizonică pronunţată, deşi nu la nivelul de receptori, au manifestat unii aminoalcooli steroidici, respectiv unii derivaţi de stilben.

VINCZE, I., SZENDI, ZS., SOMLAI, CS., MARÓY, P. şi FEKETE, E., Magy. Kém. Lapja, **37**, nr. 12, dec. 1982, p. 542—549.

A.W.

Cu privire la sinteza Celiprolului, un agent de blocare β-receptor cardioselectiv. În cadrul programului de cercetare farmaceutică de la Chemie Linz AG, pentru găsirea unor agenţi de blocare β-receptori cardioselectivi, au fost sintetizate o serie de 4-ureidofenoxipropanolamine cu substituenţi acil în poziţia 2 faţă de catena laterală propanolaminică. Din această serie de substanţe a fost ales şi cercetat clorhidratul 3-[3-acetil-4-(3-*terţ* butilamino-2-hidroxi-propoxi)-fenil] 1,1-dietilureei (Celiprolol-HCl, prescurtat Celiprolol, ST 1396-HCl). Sînt indicate sinteza şi proprietăţile fizico-chimice ale acestui nou produs.

ZÖLSS, G., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **33(I)**, nr. la (1983), p. 2—4.

E.B.

Sinteze de anilide bazice cu o înaltă acţiune anestezică locală. 3. Autorii au sintetizat numeroase α-alchilamino-(morfolino-, pirolidino-)-anilide ale acizilor propionic, butiric şi fenilacetic, care conţin atomi de hidrogen sau grupe trifluormetilice în nucleul aromatic. Unii din aceşti compuşi, în primul rînd α-*n*-butilamino-3-clor-propio-anilida, sînt înzestraţi cu o puternică acţiune anestezică locală. Acest din urmă produs s-a dovedit a fi mult mai activ decît „lidocaina" (de 12 ori mai activ), avînd şi o toxicitate ceva mai mică (LD 50 = 390 s.c. la şobolani). Acţiunea anestezică ridicată a acestor compuşi, în comparaţie cu compuşi similari nehalogenaţi poate fi atribuită probabil formării unor legături de tip hidrogen între medicament şi substrat.

MALATÉSTA, ?., BIANCHI, B., ALIBERTI, U. şi MALATESTA, C., Boll. Chim. Farm. **121**, nr. 9, sept. 1982, p. 443—455.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Aspecte reologice ale ingineriei proceselor. Ingineria proceselor are de-a face, pe mari domenii, cu produse în stare fluidă sau în stare similară fluidelor, care în comportarea lor la curgere sînt foarte complexe, astfel încît în ingineria proceselor s-a dezvoltat o ramură deosebit de accentuată a mecanicii continue denumită reologie. Reologia caută să descrie fenomenele observate la asemenea substanţe complexe reologic cuprinzîndu-le în anumite relaţii reologice. Se tinde să se derive proprietăţile fenomenologice din proprietăţi de structură (microfizice). În acest mod, de la produs se ajunge la o privire asupra comportării la curgere. Acolo unde procedeele complicate ale mecanicii continue nu mai sînt aplicabile, de exemplu cînd comportarea materialului nu poate fi descrisă satisfăcător, trebuie recurs la o descriere ad-hoc de genul analizei prin regresie. Ca şi în hidrodinamica clasică, în cazul cînd nu se poate recurge la metode analitice directe se recurge la trecerea de la variabile la caracteristici lipsite de dimensiuni. Este uneori avantajos să se folosească funcţii de materiale în locul parametrilor de materiale în variabilele lipsite de dimensiuni.

SCHÜMMER, P., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 9, sept. 1982, p. 804—808.

E.B.

Instalaţii de adsorbţie prin oscilaţii de presiune — Principii fundamentale şi utilizări. 1. Instalaţiile de adsorbţie care asigură regenerarea adsorbenţilor încărcaţi recurgînd la oscilaţii de presiune (instalaţii DWA) sînt pe cale de a dobîndi o importanţă crescîndă la separarea amestecurilor de gaze. Proiectarea unor asemenea instalaţii se bazează pe cunoaşterea decurgerii etapelor de adsorbţie şi desorbţie, acestea fiind prezentate succint în articol sub aspectul echilibrului termodinamic şi al cineticii. De aici se pot deduce cu uşurinţă condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească adsorbentul, cît şi schemele de operaţie ale instalaţiilor cu două paturi şi cu paturi multiple. După prezentarea structurii şi funcţionării instalaţiilor DWA, sînt trecute în revistă principalele procedee pentru obţinerea H_2, He N_2, O_2, CO şi $CO + H_2$, O_3, pentru îndepărtarea apei, recuperarea benzinei din gazele de respirare a rezervoarelor şi separarea izo- şi *n*-parafinelor.

JÜNTGEN, H., HARDER, B. şi KNOBLAUCH, K., Chem. Ind., **106**, (XXXV), nr. 1, ian. 1983, p. 38—41.

A.W.

Sistem hibrid de vid. În vederea reducerii cheltuielilor de exploatare a unei coloane de distilare a petrolului brut, ce funcţionează la o presiune de 15 torr, se propune adoptarea unui sistem hibrid de obţinere a vidului. Iniţial, presiunea redusă necesară coloanei se realiza utilizînd trei linii paralele, formată fiecare din trei ejectoare cu abur conectate în serie, cu un condensator de abur după fiecare ejector. În montajul propus, cel de-al treilea ejector din fiecare linie este înlocuit cu o pompă de vid cu inel de lichid. Pe baza rezultatelor obţinute în funcţionarea industrială a acestui sistem este prezentat un calcul economic, care evidenţiază diferenţa între consumul de abur al ejectorului şi cel de energie electrică al pompei de vid. Se estimează amortizarea investiţiei pentru pompă şi echipamentul aferent în circa doi ani.

NELSON, R. E., Hydroc. Process., **61**, nr. 12, dec. 1982, p. 95—96.

T.S.

Utilizarea peliculei active de pe anozii din titan activat. În industria produselor cloro-sodice prin electroliză se accentuează tendinţa de folosire a electrozilor neconsumabili, în special a anozilor pe bază de titan activat, în celulele de electroliză cu catod de mercur. S-a efectuat calculul repartiţiei curentului electric în pelicula activă de pe suprafaţa anozilor de titan şi au fost deduse ecuaţiile care descriu repartiţia curentului. De asemenea s-au dedus ecuaţiile care exprimă gradul de utilizare a peliculei anodice active în funcţie de forma anodului şi de distanţa interpolară. S-au determinat distanţele interpolare optime şi condiţiile de electroliză corespunzătoare unor tensiuni electrice minime.

LOUCKA, T., TERNBACHOVA, Z. şi MOUDRY, F., Chem. Prům., **32(57)**, nr. 12, dec. 1983, p. 627—630.

G.G.

Progrese în tehnologia uscării prin pulverizare. Cerinţele actuale adresate produselor uscate prin pulverizare sînt: obţinerea unor spectre de granule cu o definiţie cît mai exactă a granulelor şi eliminarea cît mai înaintată a fracţiunii de praf (de regulă < 30 μm); obţinerea unei suprafeţe active, care — funcţie de folosirea produsului — să acţioneze fie hidrofil sau hidrofob, inert sau afinitiv; mare rezistenţă mecanică a granulelor. Spre deosebire de uscătoarele prin pulverizare cu discuri, uscătoarele cu evaporare şi duze permit obţinerea unor produse cu granulaţie mare şi sărace în praf. Dezavantajul unor sisteme neadecvate de duze a fost înlăturat prin introducerea unor sisteme perfecţionate. Sînt discutate noile progrese realizate în acest

domeniu şi se dă un exemplu de calcul cu privire la aplicabilitatea metodei propuse.

HEIN-J.-C., RAFFLENBEUL, R. şi BECKMANN, M., Chem.-Ing.-Tech., **54**, nr. 9, sept. 1982, p. 787—792.

E.B.

Microfiltrarea în curent încrucişat (cros-flow). Se cunosc de mai mulţi ani principiile de obţinere a membranelor în formă de tuburi poroase şi flexibile din materiale plastice. Drept materiale de construcţie sînt disponibile azi, ca eşantioane sau produse de serie, în mod curent, HDPE, LDPE, PP, PTFE şi PA. În articolul de faţă se prezintă experienţa dobîndită la utilizările polietilenei (PE) şi PTFE-fluoretilenei. Sînt analizaţi diverşii parametri care influenţează rezultatele de filtrare, şi anume: a) Tipul de membrană (distribuţia porilor, volumul porilor şi diametrul mediu al porilor, diametrul tubului); b) mediul (vîscozitatea, numărul Reynolds, temperatura şi tipul de solid); c) parametrii de proces (viteza de circulaţie, presiunea din sistem, pierderea de presiune, temperatura). Sistemul de filtrare este prezentat pe baza membranelor tubulare cu diametrul de 3, 4 şi 6 mm.

OSTERMANN, A. E., Chem. Ind., **106** (XXXV), nr. 1, ian. 1983, p. 35—37.

A.W.

Noi dezvoltări în domeniul procedeelor de separare cu membrane. În ingineria de proces modernă pentru separarea sistemelor fluide cîştigă tot mai mult teren procedeele de separare cu membrane. Aceasta se datoreşte în bună parte succesului a două procese: osmoza inversă şi ultrafiltrarea. Ambele sînt procese acţionate de presiune pentru sisteme lichide, care diferă însă considerabil ca domeniu de utilizări. Osmoza inversă se utilizează la scară industrială pentru separarea apei de soluţii saline, de exemplu la obţinerea apei potabile din apa mării sau ape saline şi la prelucrarea apelor reziduale galvanice, dar şi la concentrarea zerului şi a laptelui. Forţa de acţionare pentru componentul cu penetraţia preferenţială (solventul), o diferenţă de presiune transmembranică, trebuie să depăşească întotdeauna diferenţa presiunilor osmotice corespunzătoare soluţiilor şi, de aceea, diferenţele de presiune tehnic realizate ajung la osmoza inversă pînă la circa 60 bar. Pe de altă parte, ultrafiltrarea se utilizează de exemplu la separarea emulsiilor de apă/ulei (emulsii de lichide de răcire şi ungere), cînd diferenţele de presiune transmembranice ajung numai pînă la circa 4—5 bar. Avantajele şi problemele ivite la principalele procedee cu membrane — osmoză inversă, ultra- şi microfiltrarea, permeaţia de gaze şi pervaporizarea — sînt discutate pe baza utilizărilor specifice. În concluziile articolului se arată că perfecţionarea membranelor şi modulelor existente trebuie să aibă loc în sensul măririi stabilităţii la presiuni de peste 60 bar, concomitent cu temperaturi de lucru de peste 35°C, cît şi în sensul insensibilităţii la solicitări mecanice, în special la oscilaţii de presiune. Procedeele cu membrane au ajuns în pragul aplicaţiilor industriale şi la separarea amestecurilor gazoase cu caracter de gaze ideale.

RAUTENBACH, R., Chem. Ind., **106** (XXXV), nr. 1, ian. 1983, p. 31—35.

A.W.

Calculul unui cristalizator tubular. Se prezintă modul de calcul pentru proiectarea cristalizoarelor tubulare utilizate în industria chimică şi petrochimică pentru cristalizarea fracţionată a topiturilor. Cristalizoarele de tipul arătat funcţionează continuu, materialul supus răcirii trecînd printr-o ţeavă centrală, iar agentul de răcire trecînd în contracurent printr-o manta exterioară. Se dau ecuaţiile care descriu etapele succesive ale procesului de cristalizare şi în baza cărora se poate determina productivitatea utilajului.

GHELPERIN, N. I., NOSOV, G. A. şi SUKONKIN, V. P., Him. Prom., nr. 1, ian. 1983, p. 53—54.

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Caracterizarea unor minerale de calciu prin electroforeză. Mineralele de calciu au importanţă industrială ca materii prime în fabricarea îngrăşămintelor, cimentului, pigmenţilor etc. Frecvent, aceste minerale apar împreună (apatită, calcită, fluorită) şi de obicei sînt separate prin flotaţie. Adsorbţia neselectivă a agenţilor de flotaţie produce dificultăţi în separarea mineralelor de calciu. Adsorbţia este controlată de sarcină superficială a particulei, care se poate determina prin măsurători de mobilitate electroforetică. Potenţialele zeta ale apatitei, fluoritei şi calcitei au fost determinate ca funcţii de *p*H şi timpul de condiţionare. S-a constatat că potenţialul zeta al fluoritei este influenţat de prezenţa CO_2 din atmosferă. Apatita şi calcita prezintă variaţii ale potenţialului zeta în timpul condiţionării. Aceste variaţii au fost interpretate ca fiind provocate de adsorbţia specifică a speciilor ionice pe suprafaţa mineralului.

LE BELL, C. J. şi LINDSTRÖM, L., Finn. Chem. Lett., nr. 6—8, p. 134—138.

T.S.

Posibilitatea valorificării soluţiilor de la cristalizare din procesul de fabricare a fluorurii de amoniu. Soluţiile rămase după separarea AlF_3 cristaline, mai conţin circa 20—30 g/l AlF_3. Valorificarea acestor soluţii reziduale se poate face pe următoarele căi: 1) utilizarea soluţiilor pentru absorbţia gazelor cu fluor sau pentru diluarea acidului fluosilicic concentrat; 2) precipitarea fluoaluminaţilor de sodiu sau de amoniu (în special a criolitei sodice) prin reacţia cu fluorura de sodiu sau de amoniac; 3) precipitarea fluorurii de aluminiu prin reacţie cu oxidul sau hidroxidul de aluminiu; 4) concentrare prin evaporare sau extracţie, cu obţinerea $AlF \cdot 3H_2O$. Se descriu tehnologiile menţionate indicîndu-se condiţiile optime de lucru.

RÓZYCKA, D. şi RATKA, G., Chemik (R.P.P.), 35, nr. 11—12, noiem.-dec. 1982, p. 129—133.

G.G.,

Cu privire la higroscopicitatea îngrăşămintelor cu uree. Într-o lucrare anterioară autorii au arătat pe exemplul îngrăşămîntului de azotat de amoniu şi var că proprietăţile higroscopice ale îngrăşămîntului se modifică cu compoziţia lui chimică şi că viteza de acceptare a umidităţii şi izotermele de sorbţie sînt două expresii ale higroscopicităţii, derivabile între ele. În lucrarea de faţă, cercetările au fost extinse asupra unor probe de uree necondiţionată şi condiţionată cu ulei de bitum, diamida esterului fenilic al acidului fosforic (ca inhibitor de urează), formaldehidă. La aceste îngrăşăminte au fost stabilite izotermele de adsorbţie şi viteza de acceptare a apei. S-a constatat că tratarea suprafeţei influenţează proprietăţile higroscopice ale ureei. Condiţionarea granulelor de îngrăşămînt nu micşorează higroscopicitarea, ci uneori o poate mări. Pe baza determinărilor cu microscopul electronic se explică acţiunea agenţilor de condiţionare.

RUNGE, P., NEUBERT K. H., KÄMPFE, K. şi MATZEL, W., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 12, dec. 1982, p. 645—648.

E.B.

Prelucrarea apatitelor prin procedeul azotic. Dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte complexe este legată de necesitatea lărgirii bazei de materii prime şi de prelucrarea unor minereuri fosfatice mai sărace, care nu pot fi atacate cu succes cu H_2SO_4. Autorii prezintă rezultatele obţinute în urma atacului apatitelor de compoziţia: 34,8% P_2O_5; 48,5% CaO; 4,6% MgO; 0,77% Fe_2O_3; 2,9% SiO_2; 3,2% CO_2; 0,9% F cu acid azotic de diferite concentraţii. S-au stabilit următoarele condiţii de lucru optime: durata procesului de descompunere — 20—30 minute; temperatura — 30—40°C; concentraţia acidului de atac—54% HNO_3; cantitatea de acid—120% faţă de acidul stoichiometric necesar. Se dă fluxul tehnologic pe faze pentru tehnologia elaborată.

DMITREVSKI, B. A., IAROŞ, E. B., POLEAKOV, N. N. ş.a., Him. Prom., nr. 1, ian. 1983, p. 23—25.

G.G.

Obţinerea îngrăşămintelor granulate cu fosfor-potasiu pe bază de termofosfaţi. În vederea obţinerii unor îngrăşăminte mixte de tipul PK şi a măririi rezistenţei mecanice a granulelor produsului finit, s-au făcut

cercetări asupra procesului de granulare a termofosfatului cu o soluție de clorură de potasiu (28% KCl), calculînd compoziția șarjei în vederea obținerii unor îngrășăminte cu un raport $P_2O_5 : K_2O = 1:1$ și 1:0,4. Variind temperatura șarjei între 20 și 50°C, s-a stabilit că rezistența mecanică a granulelor crește proporțional cu temperatura de lucru. Granulele obținute sînt nehigroscopice și nu se aglomerează în timpul depozitării.

KLASSEN, P. V., VASILIEVA, L. V., SOMIN, I. P. ș.a., Him. Prom. nr. 1, ian. 1983, p. 14—16.

G.G.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Producerea de SCP din must de struguri. Analiză preliminară cu privire la posibilitatea procesuală și la procedura scale-up. Există motive care arată că în unele situații este mai convenabil să se transforme conținutul de zahăr din mustul de struguri în proteine monocelulare („singel-cell protein", SCP) decît în etanol. A fost efectuată o cercetare amplă cu privire la procesul de obținere de SCP din produse-deșeuri, ale industriei agro-alimentare cu scopul definirii fie a posibilităților tehnico-economice, fie a criteriilor de trecere la scară superioară („Scale-up"), de la scară de laborator la scară de instalație-pilot în vederea dimensionării unei eventuale instalații industriale. În articol se raportează rezultatele preliminare ale analizei procesului de obținere de SCP din must de struguri și se specifică criteriile de alegere a variabilelor procesului în vederea trecerii de la fermentatoare „shaken-flask" la fermentatoare de laborator (volum operativ 30 dm^3) și apoi la fermentatoare-pilot (volum operativ 1000 dm^3). Variabilele operative la fermentația mustului de struguri cu *Candida utilis* ISS 28 au fost concentrația substratului și cea a substanței nutritive, *p*H-ul, coeficientul de transfer volumetric al oxigenului. Parametrii cei mai importanți care controlează procesul sînt concentrația substratului, *p*H-ul și adaosurile de N, P și Mg. Trecîndu-se la studii sistematice pe cele trei scale de dimensiuni de fermentatoare, s-a constatat că randamentele în fermentatoarele de laborator și cele pilot sînt concordante ceea ce confirmă validitatea procedurii aplicate. Totuși, pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de fermentare și pentru estimarea costurilor de producție mai sînt necesare experimentări suplimentare.

MORESI, M. și MARCHIONNI, G., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 11, noiem. 1982, p. 708—713.

E.B.

Uleiuri din Euphorbia lathyris și Euphorbia characias. Există multe plante care produc cantități remarcabile de compuși organici, ca: latex de cauciuc, terpene, diterpene, steroli și parafine. Dintre acestea, atractive din punct de vedere economic sînt anumite specii de gen *Euphorbia*, care cresc pe terenuri aride sau semiaride în diferite părți ale lumii. Latexul acestor plante nu produce cauciuc, ci hidrocarburi cu mase moleculare mai mici. El conduce, însă, la o economie mai mare de apă producînd un conținut mai mare de energie pe unitate de masă de biomasă uscată. În cercetările lor cu privire la găsirea unor aspecte particulare ale unor surse de materii prime, autorii au efectuat un studiu preliminar asupra extracției uleiului din plante de genul Euphorbia și caracterizării lor în vederea unei posibile utilizări ca materie primă petrochimică și sursă de chimicale fine. Articolul prezintă rezultatele lor inițiale de la extracția compușilor organici din *Euphorbia lathyris* și *Euphorbia characias*, două plante care cresc sălbatec în Sardinia și în alte regiuni mediteraneene. Procedura de extracție a uleiului constă în tratarea plantei cu acetonă, cînd rezultă un extract acetonic și un reziduu. Produsul de extracție primară a fost tratat cu *n*-hexan și etanol 95% (87,5/12,5). Fracțiunea solubilă în *n*-hexan reprezintă uleiul, randamentele fiind 8,1% pentru *Euphorbia lathyris* și, respectiv, 7,5% pentru *Euphorbia characias*. Reziduul solid de la extracția cu acetonă a fost tratat cu ciclohexan pentru extragerea altor compuși hidrocarbonați (poliizoprene, ceruri, terpene); el reprezintă numai 0,5% în cazul ambelor tipuri de *Euphorbia*. Pentru purificare, uleiul se tratează cu celită și cărbune și se filtrează; randamentele sînt 7,6, respectiv 6,8% pentru cele două tipuri de *Euphorbia* (raportat la materialul inițial uscat). Sînt indicate unele proprietăți fizice și chimice ale uleiurilor obținute.

CONTI, L., BOTTEGHI, C., ALAMANNI, U. și DE LUCA, G., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 11, noiem. 1982, p. 705—707.

E.B.

Influența inițierii asupra vitezei de polimerizare a metacrilatului de metil. Pentru a obține informații referitoare la turnarea foliilor de metacrilat de metil a fost pusă la punct o tehnică sensibilă de analiză termică. Cu ajutorul acesteia s-a studiat viteza de polimerizare a metacrilatului de metil în condiții care simulează tehnica de turnare a foliilor, urmărind influența diferitelor sisteme de inițiatori (compuși organo-metalici, compuși azoici, peroxizi și percarbonați). Inițierea a fost făcută fie cu un singur inițiator fie cu inițiatori combinați. În unele cazuri s-au adăugat acceleratori sau inhibitori. Au fost măsurate căldurile de polimerizare pe baza cărora au fost clasificate sistemele de inițiatori în funcție de viteza de polimerizare și calitatea foliilor obținute.

STENLUND, B. și SKATAR, R., Finn. Chem. Lett, nr. 6—8, 1982, p. 122—126.

T.S.

Un nou concept de formulări de gel de oxifenbutazonă folosind polimeri de metacrilat și carboxivinil. Geluri apoase pot fi formulate folosind Eudispert hv (un polimer de acid metacrilic și esteri ai săi) sau Carbopol 934 (un polimer de carboxivinil). Deși medicamentul antiinflamatoriu analgesic oxifenbutazona s-a dovedit eficace atunci cînd este aplicat local, în literatura de specialitate nu se găsesc informații cu privire la punerea în libertate a medicamentului din baze de gel. Autorii au studiat influențele agenților de neutralizare și ale umectanților (polioli) asupra caracteristicilor reologice ale gelurilor de Eudispert hv și Carbopol 934. De asemenea au investigat punerea în libertate in vitro a oxifenbutazonei din aceste baze de gel. S-a stabilit că aceste criterii sînt influențate diferențiat de natura și concentrația componentelor precum și de proprietățile reologice ale gelului. Cele mai bune baze de geluri pentru oxifenilbutazona s-au dovedit Eudispert hv în concentrație de 7%, neutralizat cu trietanolamină și conținînd 10% propilenglicol, precum și Carbopol 934, neutralizat cu amoniac și conținînd 10% glicerină. Punerea în libertate a oxifenbutazonă din geluri de Eudispert este puțin superioară celei din geluri de Carbopol.

ABD-ELBARY, A., NOUR, S. A. și MANSOUR, F. F., Pharm. Ind., **44**, nr. 12, dec. 1982, p. 1284—1287.

E.B.

Simplificarea registrării parametrilor fizici la tabletare. 2. Determinarea presiunii de presare și evaluarea statistică la funcționarea On-line. Într-o lucrare anterioară s-au arătat posibilitățile de folosire a unor recordoare tranzientale pentru sesizarea rapidă și simplă a semnalelor de forță și de cale la mașini de tabletat. De asemenea au fost descrise construcția și funcționarea unui asemenea recordor. În cercetarea prezentă se arată că o combinare a unui recordor tranzient cu un simplu computer de masă este adecvată pentru registrarea „On-line" a forțelor de presare la prese cu masă rotativă, concomitent cu o evaluare statistică. Sistemul a fost testat pe o serie de mașini de tabletare și s-a dovedit eficace atît la controlul valorilor de vîrf cît și la înregistrarea detaliată a procesului de tabletare. El nu este, însă, conceput ca înlocuitor al unor sisteme de control al forței de presiune în cadrul producției. Avantajele lui, conectarea rapidă și necomplicată la diferite mașini de tabletare și largile posibilități pentru înregistrarea și evaluarea datelor, sînt evidențiate mai ales la lucrări de cercetare și dezvoltare.

KNEBEL, G., STEFFENS, K.-J. și SCHMIDT, P. C., Pharm. Ind., **44**, nr. 12, dec. 1982, p. 1278—1287.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Prepararea poli(monofluorurii de dicarbon) din cox de petrol. În timpul studiilor cu privire la compoziţia chimică şi structura cristalină a fluorurii de grafit a fost descoperit un nou compus, poli(monofluorura de dicarbon) reprezentat prin formula $(C_2F)_n$. El se formează la temperaturi de 350—400°C din material carbonic cu o cristalinitate ridicată, cum este grafitul natural. În industrie se folosesc diferite tipuri de materiale carbonice artificiale. Pentru a le mări cristalitele, aceste materiale trebuie supuse unui tratament termic la temperaturi ridicate. Autorii au folosit pentru obţinerea materialului carbonic un cox de petrol încălzit la 2 700°C într-un cuptor de grafitizare. Temperatura optimă de fluorurare a fost 337—460°C. Produsele de fluorurare au fost analizate prin analiză elementară şi difractometrie de raze X. S-a constatat că la fluorurile de grafit spaţiile dintre straturi au fost de 0,82—0,74 nm, iar raportul F/C de 0,58—0,68. Formarea de $(C_2F)_n$ în fluorura de grafit depinde de presiunea fluorului, crescînd cu aceasta.

WATANABE, N., ASHIDA, Y. şi NAKAJIMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, nr. 10, oct. 1982, p. 3197—3199.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Prelucrarea galbenului de oxid de fier pentru fabricarea benzilor magnetice.3. Cu privire la unele procese fizico-chimice care însoţesc prelucrarea. În lucrări anterioare, autorii au prezentat rezultatele cercetărilor lor fizico-chimice asupra pigmenţilor de galben de oxid de fier ale firmei Bayer folosite la fabricarea de γ-Fe_2O_3 pentru benzi magnetice standard şi benzi "Low Noise". În lucrarea de faţă sînt prezentate rezultatele cercetărilor lor cu un al treilea tip de galben de oxid de fier al firmei Bayer anume tipul 7060 pentru benzi magnetice din sectorul radio. Cercetările probelor au fost efectuate cu ajutorul unor analize chimice şi analize aparative. Ca şi la celelalte două tipuri de pigmenţi de galben de oxid de fier, suprafaţa specifică este caracteristica cea mai importantă. La pigmentul 7060, ea este ceva mai mare decît la ceilalţi doi pigmenţi. Cel mai mult se deosebeşte pigmentul 7060 de ceilalţi doi pigmenţi în ceea ce priveşte mărimea particulelor, la acest pigment predominînd particule cu dimensiuni mici. Aceasta se explică prin tendinţa accentuată a acelor de cristalite să se rupă în fragmente în timpul etapelor de deshidratare şi de reducere şi chiar la începutul procesului de reoxidare. La selecţia proprietăţilor fizico-chimice ale tipurilor de pigmenţi de galben de oxid de fier folosite ca substraturi pentru pigmenţi magnetici pentru benzi înregistratoare de studiu, benzi standard şi benzi „Low Noise", autorii au căutat să păstreze proprietăţile care pot servi la identificarea lor. Pe baza cercetărilor celor trei tipuri de galben de oxid de fier rezultă următoarea schemă a transformărilor care au loc: galben de oxid de fier $\longrightarrow$ hidrohematit $\longrightarrow$ magnetit $\longrightarrow$ maghemit, adică: α-FeO(OH) $\longrightarrow$ α-$Fe_{2-x/3}(OH)_xO_{2-x}$ $\longrightarrow$ Fe_2O_2 $\longrightarrow$ $(\gamma\text{-}Fe_2O_2)_T$.

WOLSKI, W. şi WOLNIEWICZ, A., Farbe Lack, **88**, nr. 12, dec. 1982, p. 1009—1017.

E.B.

APE REZIDUALE. POLUARE

Posibilităţi de introducere de $Mg(OH)_2$ în combinaţie cu bentonită la tratarea apelor reziduale. 2. Proprietăţile de adsorbţie a amestecului de floculare $Mg(OH)_2$-bentonită. La caracterizarea unui nou agent de floculare sau amestec de agenţi de floculare, pentru tratarea apelor reziduale, pe lîngă proprietăţile de floculare şi sedimentare, prezintă interes şi capacitatea de acceptare a substanţelor dăunătoare. În articol sînt prezentate cercetările de adsorbţie pe un sistem de agenţi de floculare format din $Mg(OH)_2$ în combinaţie cu bentonită. A fost testată capacitatea de adsorbţie a acestui sistem pentru o serie de compuşi organici din diferite clase de substanţe: coloranţi organici, compuşi aromatici cu diferite grupe funcţionale, N-heterociclii. La alegerea substanţelor s-a ţinut sema de însemnătatea toxicologică cît şi de posibilitatea de sesizare analitică. Deoarece izotermele de adsorbţie pentru diferite substanţe adsorbtive nu pot fi descrise pentru întregul domeniu de concentraţii prin relaţiile izotermelor de adsorbţie ale lui Freundlich, respectiv Langmuir, s-a folosit pentru domeniul iniţial exponentul n din relaţia izotermelor lui Freundlich ($a_{ads} = Kc^{\frac{1}{n}}$). Constanta n indică în ce măsură izotermele sînt adrupte. Pentru evaluarea capacităţii de adsorbţie a sistemului de floculare $Mg(OH)_2$-bentonită au fost efectuate cercetări cu agentul de floculare obişnuit $Fe(OH)_3$. Cercetările de adsorbţie au arătat că hidroxizii metalici, din cauza sarcinii lor pozitive, leagă preferenţial adsorbtivi organici pozitivi, pe cînd particulele de argilă, fiind încărcate negativ, adsorb preferenţial substanţe cationice. Prin urmare, combinarea $Mg(OH)_2$ cu bentonită permite o eliminare eficientă din ape reziduale a unor substanţe dăunătoare de ionogenitate diferită.

HOPPE, H. şi TÄGLICH, H.-J., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 12, dec 1982, p. 636—640.

E.B.

DIVERSE

Caracterizarea cărbunelui pentru gazificare. În condiţiile actualei crize energetice, rolul dominant al cărbunilor ca sursă de energie este determinat de incertitudinea aprovizionării cu petrol şi de costul acestuia. Creşterea interesului pentru procedeele de gazificare a cărbunilor implică aprofundarea proceselor care au loc în reactoarele de gazificare. În procedeul descris se utilizează cărbune mărunţit la dimensiuni de 6—50 mm, care se alimentează pe la partea superioară a reactorului, şi un amestec oxigen-abur introdus la baza camerei de reacţie. Pe fluxul de deplasare a cărbunelui pot fi delimitate patru zone distincte: de uscare, de coacere şi umflare, de piroliză şi de gazificare-combustie. Comportarea cărbunelui în zona de coacere şi umflare depinde de natura sa, putînd împiedica coborîrea semicoxului în reactorul de gazificare sau trecerea gazelor din zona de gazifiere. În vederea stabilirii criteriilor de selectare a cărbunilor folosiţi la gazificare sînt prezentate rezultatele experimentale obţinute la caracterizarea unui anumit sort de cărbune în ceea ce priveşte proprietăţile de coacere şi umflare, prin utilizarea unor tehnici de plastometrie şi dilatometrie.

FOXALL, J., Gas Eng. Management, 22, nr. 11—12, noiem — dec. 1982, p. 412—426.

T.S.

Program de calcul al parametrilor de echilibru pentru sisteme multicomponente complexe. Este descris programul Fortran-BEST, folosit pentru corectarea constantelor de stabilitate obţinute pornind de la date potenţiometrice măsurate în sisteme complexe conţinînd cantităţi variabile de compuşi care interacţionează. Algoritmul de bază constă în calculul prin aproximări succesive al valorilor de pH în fiecare punct de echilibru dintr-un est iniţial de constante de stabilitate pe baza unui model de echilibru. Fiecare aproximare provenind din corectarea constantelor de echilibru este ajustată în scopul îmbunătăţirii fitării între valorile de pH calculate şi observate, pentru toate datele sistemului cercetat. Noile caracteristici ale algoritmului admit generalizarea completă, minimizarea erorilor în raport cu pH-ul şi renunţarea la clasificarea obişnuită de notări ca „ion metalic", „ligand A", „hidroxizi", „proton" etc. Se prezintă cîteva exemple de aplicare la sisteme reale pentru a ilustra supleţea programului.

MOTEKAITIS, R. J. şi MARTELL, A. E., Can. J. Chem., 60, nr. 19, 1 oct. 1982, p. 2403—2409.

T.S.

Indicatori tehnico-economici '80

45. *L-LIZINA*

Procedeul Kyowa Hakko Kogyo

Acest procedeu permite obținerea prin fermentație a l-lizinei, sub formă de clorhidrat, pornind de la hidrați de carbon și/sau acid acetic.

Procesul de fermentație constă din inocularea mediului de cultură din fermentator, alcătuit din soluții de hidrați de carbon și/sau acid acetic, precum și alte substanțe nutritive, cu o cultură de bacterii speciale (un mutant auxotrofic de Corynebacterium glutamicum).

În timpul fermentației, temperatura este menținută la circa 30°C cu ajutorul unei aerări corespunzătoare și a unor sisteme de agitare adecvate. Pentru controlul *p*H-ului, este necesară adăugarea unor mici cantități de amoniac.

L-lizina este separată din masa fermentată prin trecerea acesteia printr-o coloană cu cationiți puternic acizi. Eluarea lizinei de pe suprafața rășinii schimbătoare de ioni se face cu ajutorul unei soluții diluate de amoniac. Eluatul este apoi condensat, sub presiune redusă, și apoi neutralizat, cu acid clorhidric. În aceste condiții l-lizina trece în monoclorhidrat, care cristalizează și este separat prin centrifugare, și apoi uscat. Dacă este necesar, produsul poate fi recristalizat.

Calitatea l-lizinei rezultate este corespunzătoare normelor japoneze privind calitatea l-izinei de uz uman și de uz furajer, precum și celei destinate industriei de medicamente.

Pînă la sfîrșitul anului 1980, procedeul a fost aplicat în mai multe instalații în Japonia, cu o capacitate totală de producție de 17 000 t/an, precum și într-o instalație construită în Mexic, cu o capacitate de producție de 4000 t/an.

46. *OLEFINE C_6—C_8*

Procedeul Dimersol X

Acest procedeu, pus la punct de către Institutul francez de petrol, permite obținerea octenelor prin dimerizarea butilenelor sau a unui amestec de olefine prin codimerizarea propilenei, și butilenelor.

Ca materie primă, se folosește, uzual, al doilea rafinat de la fracțiunea C_4, provenită de la cracarea cu vapori de apă, după extracția butadienei și a izobutenei.

Alte materii prime ce pot fi folosite sînt fracțiunile C_3 și C_4, provenite de la cracarea catalitică.

Procesul de dimerizare este realizat în fază lichidă la temperatura mediului ambiant, în prezența unui complex catalitic solubil. Pentru desăvîrșirea reacției, se folosesc mai multe reactoare, montate în serie. După îndepărtarea catalizatorului, olefinele superioare sînt separate din masa de reacție cu ajutorul unei instalații de distilare.

Procedeul Dimersol X este aplicat într-o singură instalație industrială, o a doua instalație fiind în curs de montaj.

Octenele obținute cu ajutorul acestui procedeu sînt caracterizate printr-o liniaritate mare (65% n-octene + metilheptene) necesară plastifianților de bună calitate.

Consumurile de utilități pe tona de octene sînt următoarele:

— energie electrică, kWh	31
— apă de răcire, m^3	53
— abur pe medie presiune, kg	530

Prin prelucrarea anuală a 50 000 tone fracțiune C_4 conținînd 75% *n*-butene, rezultă o producție anuală de 25 800 t octene, indicatorii tehnico-economici ai unei astfel de instalații, la nivelul prețurilor de pe piața franceză din anul 1981, fiind următorii:

— costul instalației, la limita bateriei, excluzînd proiectarea, precum și purificarea materiei prime, mil. $ 2

— costul catalizatorului pe tona de octene, $ 37

47. *MONOOLEFINE*

Procedeul U.O.P.

Acest procedeu permite obținerea în proces continuu a monoolefinelor C_3—C_5 prin dehidrogenarea catalitică a parafinelor corespunzătoare.

Procedeul menționat constituie, de fapt, o extindere a procedeului Pacol, pus la punct tot de către U.O.P., și care permite obținerea de monoolefine din grupul C_6—C_{19} din parafinele corespunzătoare, prin dehidrogenarea catalitică a acestora, în prezența unui catalizator în strat fix.

Noul procedeu U.O.P., de dehidrogenare catalitică a hidrocarburilor inferioare, preia experiența acumulată de la procedeul Pacol, care folosește catalizatori foarte activi și de mare selectivitate, și o completează cu o nouă tehnologie de regenerare continuă a catalizatorului, folosită în reformarea catalitică a hidrocarburilor, pentru obținerea unor benzine cu cifră octanică ridicată.

Procedeul de dehidrogenare catalitică U.O.P. poate fi aplicat la obținerea propilenei din propan, a izobutilenei din izobutan și a *n*-butenelor din n-butan și a amilenelor și a izoamilenei din pentan și, respectiv, izopentan.

Randamentele obținute la dehidrogenarea catalitică sînt următoarele:

— 84% la propilena din propan;
— 80% la *n*-butene din *n*-butan;
— 90% la izobutene din izobutan

În cazul dehidrogenării fracțiunii C_4, acest procedeu poate fi utilizat în condiții avantajoase împreună cu următoarele procedee:

— procedeul U.O.P. Butamer, pentru izomerizarea *n*-butanului la izobutan;

— procedeul U.O.P. Olex, pentru recuperarea butilenelor de mare puritate;

— procedeul U.O.P. de alchilare HF, pentru obținerea de fracții alchilate, necesare benzinelor cu cifra octanică ridicată;

— procedeul U.O.P. Sorbuten, pentru extracția l-butenei;

— procedeul Hülls pentru obținerea metil-*terț*-butileterului.

Procedeul de dehidrogenare catalitică Pacol pentru hidrocarburi C_6—C_{19} este aplicat industrial în 13 instalații, alte 5 instalații fiind în curs de montaj, iar procedeul de recuperare continuă a catalizatorului a fost industrializat în 48 de instalații de platformare continuă, alte 43 de instalații fiind în curs de construcție. Din datele publicate nu rezultă că pînă la sfîrșitul anului 1981 dehidrogenarea fracțiilor C_3—C_5 cu regenerarea continuă a catalizatorului ar fi fost aplicată industrial.

48. *PERCLORETILENA ȘI TRICLORETILENA*

Procedeul PPG Industries

Acest procedeu de oxiclorurare și respectiv de oxihidroclorurare permite obținerea percloretilenei și a tricloretilenei, fără ca din proces să rezulte, ca subprodus, acidul clorhidric.

Procedeul PPG permite folosirea unei game largi de materii prime ca etilenă, fracțiuni C_2 clorurate, subprodusele rezultate la fabricarea clorurii de vinil, a clormetanilor, a dicloretanului sau a metilcloroformului, precum și clor, sau acid clorhidric și oxigen.

Reacția este catalitică și decurge într-un reactor cu catalizator cu pat fix, la presiuni moderate și la temperaturi variind între 300—600°C. Catalizatorul este introdus în spațiul tubular al reactorului iar căldura de reacție este preluată printr-un circuit de săruri care circulă în spațiul intertubular și valorificată apoi în proces, sub formă de aburi.

În reactor se introduc, în amestec în stare de vapori, dicloretanul, compușii cloruranți organici reciclați, clorul și oxigenul, în proces continuu. Gazele rezultate din reactor, care conțin compuși organici cloruranți, apă, mici cantități de acid clorhidric și urme de gaze inerte, sînt răcite cu ajutorul unui schimbător de căldură din grafit, răcit cu apă. De aici, gazele

sînt trecute printr-un condensator răcit, care reţine ultimele urme de substanţe organice clorurate din gazele inerte, înainte ca acestea să fie spălate şi evacuate în atmosferă.

Din produsele condensate, se separă faza organică de faza apoasă. Faza organică este uscată prin distilare azeotropică şi apoi supusă separării prin fracţionare, obţinîndu-se o tricloretilenă brută şi o percloretilenă brută. Fracţia de produse clorurate uşoare ce rezultă se reintroduce în reactor.

Atît tricloretilena cît şi percloretilena brută sînt purificate prin distilări separate, subprodusele reciclate de la ambele purificări fiind reciclate în reactor.

Procedeul descris este aplicat în numeroase instalaţii industriale a căror capacitate totală de producţie atinge 450 000 t/an.

49. *PLASTIFIANŢI*

Procedeul Davy Mcke-Heiden

Acest procedeu discontinuu permite obţinerea de plastifianţi prin esterificarea anhidridei ftalice cu alcooli superiori, în prezenţa unui catalizator amfoter.

Procedeul constă din introducerea în reactorul de esterificare a alcoolului şi a anhidridei ftalice în stare topită. Peste acest amestec se introduce excesul de alcool de la şarja anterioară, împreună cu catalizatorul şi apoi se încălzeşte la temperatura de esterificare.

În aceste condiţii apa ce se formează în timpul esterificării se evaporă împreună cu o parte din alcoolul folosit. Aceste produse sînt condensate şi separate, alcoolul recuperat fiind reintrodus în reactorul de esterificare. După terminarea reacţiei de esterificare, urmele de monoester nereacţionat sînt neutralizate prin spălarea masei de reacţie cu o soluţie de carbonat de sodiu, urmată de o stripare cu abur pentru eliminarea excesului de alcool.

Acesta este recuperat prin condensare şi separare de apă şi apoi refolosit. Apa de condens este folosită la alimentarea generatoarelor cu abur necesar stripării esterului.

După uscarea cu ajutorul unui curent de azot, esterul este răcit şi filtrat.

În cazul obţinerii dioctilftalatului prin condensarea anhidridei ftalice cu 2 etilhexanol, rezultă un produs cu următoarele proprietăţi caracteristice:

- puritate (exprimată prin indicele de saponificare) minimum 99%
- culoare (APHA) 20
- indice de aciditate 0,03—0,04
- indice de hidroxil 0,6

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de dioctilftalat sînt următoarele:

— anhidridă ftalică, kg	382
— 2 etilhexanol, kg	680
— catalizator, kg	1
— apă de răcire ($\Delta t = 10°C$), m^3	60
— energie electrică, kWh	20

Procedeul descris prezintă următoarele avantaje:

— investiţie specifică şi costuri de producţie minime;

— operarea simplă a instalaţiei;

— permite, în funcţie de necesităţi, obţinerea în aceeaşi instalaţie a unei game largi de plastifianţi.

Procedeul descris a fost aplicat industrial în trei instalaţii:

— o instalaţie cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an, în Iugoslavia;

— o instalaţie cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an, în Finlanda;

— o instalaţie cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an, în Portugalia.

50. *RĂŞINI POLIACETALICE*

Procedeul Euteco Impianti

Acest procedeu permite obţinerea, în proces continuu, a formaldehidei anhidre, urmată de polimerizarea ei şi de stabilizarea produselor macromoleculare rezultate.

Pentru obţinerea răşinilor poliacetalice, soluţia de formaldehidă, folosită ca materie primă, este supusă concentrării, solidificării şi uscării, rezultînd, astfel, paraformaldehida. Aceasta este pirolizată la formaldehidă gaz, care este purificată pentru polimerizare.

Formaldehida astfel obţinută, este introdusă în reactorul de polimerizare, împreună cu mici cantităţi de modificatori într-o fază în suspensie, pentru obţinerea polioximetilendiolului cu o structură controlată. Polimerul brut astfel rezultat este supus unei esterificări, pentru a-i asigura o stabilitate termică superioară.

În faza finală de prelucrare, polimerului i se adaugă antioxidanţi, stabilizatori şi alţi aditivi, pentru a-l aduce la calităţile solicitate de beneficiari.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de răşini poliacetalice sînt următoarele:

— soluţie de formaldehidă (50%), t	2,17
— catalizatori şi chimicale, $	380
— energie electrică, kWh	2000
— abur, t	3,1
— gaz inert, Nm^3	440
— apă de răcire, m^3	1000
— aer comprimat, Nm^3	1200
— apă demineralizată, m^3	10

Procedeul descris permite obţinerea unei game largi de produse finite, în tabelul următor indicîndu-se proprietăţile şi caracteristicile pentru două sorturi de uz general, şi anume: sortul I, destinat prelucrării prin injecţie, şi sortul II, destinat prelucrării prin extrudare.

	sortul I	sortul II
— rezistenţă la întindere, kg/cm^2	700	700
— alungirea la rupere, %	15	50
— duritate Izod, kg cm/cm	7	7
— rezistenţă la îndoire, kg/cm^2	1 050	1 050
— modul de flexiune, $^2kg/cm$	30 000	30 000
— duritate Rockwell, R	120	120
— punct de înmuiere, la 18,6 kg/cm^2 °C	120	120
— punct de înmuiere, la 4,6 kg/cm^2 °C	170	170
— punct de topire (crist.), °C	175	175
— greutate specifică, g/cm^3	1,42	1,42
— rezistenţă chimică (la apă şi alcalii diluate la temperatura camerei)	nu apar modificări de proprietăţi după 2 luni	

Procedeul descris este brevetat şi în curs de aplicare, în Italia, într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 15 000 t/an, în curs de construcţie.

Hydroc. Process. nr. 11. 1981 M.L.

Continuare în nr. 6

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenței ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

romanian chemical fertilizers

1983 JUL 2 6

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA — ROMANIA

offers:

- ammonium nitrate — fertilizer
- calcium ammonium nitrate
- granulated urea
- simple superphosphate
- granulated and concentrated superphosphate
- NPK complex fertilizers
- foliar fertilizers
- complex liquid fertilizers
- nitrogen liquid fertilizers

The products are exporteod by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

E 1446

Veggészet

revista de chimie

R

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Iunie 1983
vol. 34 pag. 481—576
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (6) 481—576 (1983)

6

REFERÁLVA

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10;

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Iunie 1983
vol. 34 pag. 481—576
Chem. Abstr.:
RCBUAU 34 (6) 481—576 (1983

6

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

*** Vizita de lucru a tovarăşului Nicolae Ceauşescu, împreună cu tovarăşa Elena Ceauşescu, la Institutul de cercetări chimice-Bucureşti

Plenara Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie. Cuvîntarea tovarăşei acad. dr. ing. Elena Ceauşescu 484

V. V. JINESCU
Reluctanţa — o proprietate fundamentală a materiei 491

D. ANTOHI, I. SĂNDULESCU, L. TELEAŞE, J. HERŞCOVICI şi E. ANGELESCU
Codimerizarea catalitică selectivă a etenei—propenei. I. Evaluări termodinamice 495

S. IVĂŞCAN, G. GUTT, S. GUTT, M. GRĂMĂTICU şi M. APOSTOLESCU
Studiul băilor de nichelare electrolitică cu ajutorul celulei Hull 500

C. CALISTRU, C. HAGIU şi M. TALABĂ
Controlul funcţionării instalaţiilor industriale de amonizare a acidului fosforic pe baza modelelor matematice 504

V. PAMFIL, M. DELI şi V. PAMFIL jr.
Sinteza ecuaţiilor care corelează un set de date experimentale (x_i, y_i). 511

R. MIHAIL, G.BOZGA, A. ISOPESCU şi M. GEORGESCU
Studiul cocsării la piroliza termică a butanului 517

R. DOMNEŞTEANU şi P. CIOBANOVA
Utilizarea algoritmului lui B.L.Ho în modelarea reactoarelor 524

M. V. POPA şi E. ROMAN
Coroziunea ţevilor de alamă în condensatoare 530

T. BADEA, S. STERNBERG, M. NICOLA şi V. BRÂNZOI
Îndepărtarea anilinei din apele industriale reziduale prin oxidare electrochimică 535

V. RADCENCO şi A. DOBROVICESCU
Studiul comportării compresorului cu piston cu două trepte de comprimare 2 EC 5 la variaţia unor parametri funcţionali pe baza ireversibilităţii proceselor funcţionale. II 539

N. BOLD, R. CATILINA şi G. POP
Analiza prin spectrofotometrie în infraroşu a unor substanţe bituminoase 544

T. CONSTANTINESCU şi E. POPA
Puritatea propranololului şi controlul calităţii sale 548

SCURTE COMUNICĂRI

I. POPOVICI, V. DORNEANU, R. CUCIUREANU şi E. ŞTEFĂNESCU
Dozarea spectrofotometrică a unor 1,4-benzodiazepine cu acidul picric, în mediu aprotic. I 554

TAWFIK HASSAN RAKHA şi F. G. BĂNICĂ
Determinarea amperometrică a cantităţilor mici de zirconiu 556

Brevete 503, 510, 523 • Documentare 566 • Noutăţi pe meridiane 557 • Recenzii 499, 538

COPERTA: Combinatul de îngrăşăminte chimice-Victoria. Vedere parţială

CONTENTS

*** Editorial 484

V.V. JINESCU
Reluctance — a Fundamental Property of Matter 491

D. ANTOHI, I. SĂNDULESCU, L. TELEAŞE, J. HERŞCOVICI, E. ANGELESCU
Ethylene-propylene Selective Catalytic Codimerization. I. Thermodynamic Evaluations 495

S. IVĂŞCAN, G. GUTT, S. GUTT, M. GRĂMĂTICU, M. APOSTOLESCU
Study of Electrolytical Nickel Plating Baths by Means of Hull Cell 500

C. CALISTRU, C. HAGIU, M. TALABĂ
Monitoring of the Functioning of Phosphoric Acid Ammonization Industrial Plants on the Basis of Mathematical Models 504

V. PAMFIL, M. DELI, V. PAMFIL jr.
Synthesis of the Equations Correlating a Set of Experimental Data (x_i, y_i) 511

R. MIHAIL, G. BOZGA, A. ISOPESCU, M. GEORGESCU
Study of Coking at the Butane Thermal Pyrolysis 517

R. DOMNEŞTEANU, P. CIOBANOVA
Use of B.L.Ho Algorithm in the Modelling of Chemical Reactors 524

M. V. POPA, E. ROMAN
Corrosion of Brass Pipes in Condensers 530

T. BADEA, S. STERNBERG, M. NICOLA, V. BRÂNZOI
Removal of Aniline from Industrial Waste Waters by Electrochemical Oxidation 535

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU
Conduct Study of the Two Stage Piston Compressor 2 EC 5 by Varying Some Functional Parameters Based on the Irreversibility of the Working Processes. II 539

N. BOLD, R. CATILINA, G. POP
Analysis of Some Bituminous Substances by Infrared Spectrophotometry 544

T. CONSTANTINESCU, E. POPA
Propanolol Purity and Quality Control 548

BRIEF REPORTS

I. POPOVICI, V. DORNEANU, R. CUCIUREANU, E. ŞTEFĂNESCU
Spectrophotometric Dozing of Some 1,4-benzodiazepines with Picric Acid in Aprotic Medium. I 554

TAWFIK HASSAN RAKHA, F. G. BĂNICĂ
Amperometric Determination of Small Amounts of Zirconium 556

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 12—202, România

COVER: Chemical Works-Victoria. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

*** Передовая статья 484

В.В. ЖИНЕСКУ
Магнитное сопротивление — основное свойство вещества 491

Д. АНТОХИ, И. СЭНДУЛЕСКУ, Л. ТЕЛЯШЕ, Ж. ХЕРШКОВИЧ, Е. АНДЖЕЛЕСКУ
Селективная каталитическая кодимеризация этикена с пропиленом. I. Термодинамическая оценка 495

С. ИВЭШКАН, К. ГУТТ, С. ГУТТ, Н. ГРЭМЭТИКУ, М. АПОСТОЛЕСКУ
Изучение ванн электролитического никелирования с помощью ячейки Хулл 500

К. КАЛИСТРУ, К. ХАДЖИУ М. ТАЛАБЭ
Контроль работы промышленных установок аммонизации фосфорной кислоты на основе математических моделей 504

В. ПАМФИЛ, М. ДЕЛИ, В. ПАМФИЛ мл.
Синтез уравнений, коррелирующих набор экспериментальных данных (x_i, y_i) 511

Р. МИХАИЛ, Г. БОЗГА, А. ИСОПЕСКУ, М. ДЖОРДЖЕСКУ
Изучение коксования при термическом пиролизе бутана 517

Р. ДОМНЕШТЯНУ, П. ЧОБАНОВА
Применение алгоритма Б. Л. Хо для моделирования реакторов 524

М. В. ПОПА, Е. РОМАН
Коррозия латунных трубок в конденсаторах 530

Т. БАДЯ, С. ШТЕРНБЕРГ, М. НИКОЛА, В. БРЫНЗОЙ
Удаление анилина из промышленных сточных вод электрохимическим окислением 535

В. РАДЧЕНКО, А. ДОБРОВИЧЕСКУ
Изучение поведения двухступенчатого поршневого компрессора сжатия 2 ЕС 5 при варьировании рабочих параметров на основе необратимости рабочих процессов. II 539

Н. БОЛЬД, Р. КАТИЛИНА, Г. ПОП
ИК спектрофотометрический анализ некоторых битумных веществ 544

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, Е. ПОПА
Чистота пропанолола и контроль его качества 548

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ПОПОВИЧ, В. ДОРНЯНУ, Р. КУЧУРЯНУ, Е. ШТЕФЭНЕСКУ
Спектрофотометрическая дозировка некоторых 1,4-бензодиазепинов пикриновой кислотой в апротической среде. Сообщение. I 554

ТАУФИК ХАССАН РАКХА, Ф. Г. БЭНИКЭ
Амперометрическое определение маленьких количеств циркония 556

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139. C P. 12—202. România

ОБЛОЖКА: Комбинат химических удобрении-Виктория. Частный вид

INHALT

*** Leitartikel 484

V.V. JINESCU
Die Reluktanz — eine Grundeigenschaft des Stoffes 491

D. ANTOHI, I. SĂNDULESCU, L. TELEAŞE, J. HERŞCOVICI, E. ANGELESCU
Kathalytische selektive Kodimerisierung des Äthylenpropylens. I. Thermodynamische Auswertung 495

S. IVĂŞCAN, G. GUTT, S. GUTT, M. GRĂMĂTICU, M. APOSTOLESCU
Untersuchung von elektrolytischen Nikelbädern mit Hilfe der Hullzelle 500

C. CALISTRU, C. HAGIU, M. TALABĂ
Kontrolle aufgrund von mathematischen Modellen der Grossanlagen für die Ammonisierung der Phosphorsäure 504

V. PAMFIL, M. DELI, V. PAMFIL jr.
Synthese von Gleichungen, die eine Reihe von Experimentaldaten korrelieren (x_i, y_i) 511

R. MIHAIL, G. BOZGA, A. ISOPESCU, M. GEORGESCU
Untersuchung der Verkockung bei thermischer Pyrolyse des Buthans 517

R. DOMNEŞTEANU, P. CIOBANOVA
Anwendung des B.L.HO-Algorythmus bei Modellierung von Reaktoren 524

M. V. POPA, E. ROMAN
Korrosion der Messingröhren in Kondensatoren 530

T. BADEA, S. STERNBERG, M. NICOLA, V. BRÂNZOI
Entfernung des Anilins aus den Industrieabwässern durch elektrochemische Oxydation 535

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU
Untersuchung des Verhaltens des Kolbenkompressors mit zwei Kompressionsstufen Typ 2 EC 5 bei der Variation einiger Funktionalparameter aufgrund der Irreversibilität der Funktionalprozesse. II 539

N. BOLD. R. CATILINA, G. POP
Analyse durch Infrarotspektrophotometrie einiger bitumenhaltigen Stoffe 544

T. CONSTANTINESCU, E. POPA
Im Bezug auf die Reinheit des Propanols und die Kontrolle seiner Qualität 548

KURZBERICHTE

I. POPOVICI, V. DORNEANU, R. CUCIUREANU, E. ŞTEFĂNESCU
Spektrophotometrische Dosierung einiger 1,4-Benzodiazepine mit Pikrinsäure im proteinlosen Medium. I 554

TAWFIK HASSAN RAKHA, F. G. BĂNICĂ
Ampermetrische Bestimmung kleiner Zirkoniummengen 556

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Dungemittelkombinat-Victoria. Teilansicht

SOMMAIRE

*** Éditorial 484

V.V. JINESCU
Réluctance—propriété fondamentale de la matière 491

D. ANTOHI, I. SĂNDULESCU, L. TELEAŞE, J. HERŞCOVICI, E. ANGELESCU
Codimérisation catalytique sélective de l'éthylènepropylène. I. Evaluations thermodynamiques 495

S. IVĂŞCAN, G. GUTT, S. GUTT, M. GRĂMĂTICU, M. APOSTOLESCU
Etude des bains de nickélage électrolitique à l'aide de la cellule Hull 500

C. CALISTRU, C. HAGIU, M. TALABĂ
Contrôle du fonctionnement des installations industrielles d'ammonisation de l'acide phosphorique à base des modèles mathématiques 504

V. PAMFIL, M. DELI, V. PAMFIL jr.
Synthèse des équations qui corrélent un set des données expérimentales (x_i, y_i) 511

R. MIHAIL, G. BOZGA, A. ISOPESCU, M. GEORGESCU
Etude de la cokéfaction à la pyrolyse thermique du butane 517

R. DOMNEŞTEANU, P. CIOBANOVA
Utilisation de l'algorithme de B.L.HO au modélage des réacteurs 524

M. V. POPA, E. ROMAN
Corrosion des tuyaux de cuivre aux condensateurs 530

T. BADEA, S. STERNBERG, M. NICOLA, V. BRÂNZOI
Séparation de l'aniline des eaux industrielles résiduaires par oxydation électrochimique 535

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU
Etude du comportement du compresseur à piston à deux étages de compression 2 EC 5 à la variation de quelques paramètres fonctionnels à base de l'iréversibilité des processus fonctionnels. II 539

N. BOLD, R. CATILINA, G. POP
Analyse par spectrophotométrie en infrarouge de quelques substances bitumineuses 544

T. CONSTANTINESCU, E. POPA
Pureté de l'alcool propylique et contrôle de sa qualité 548

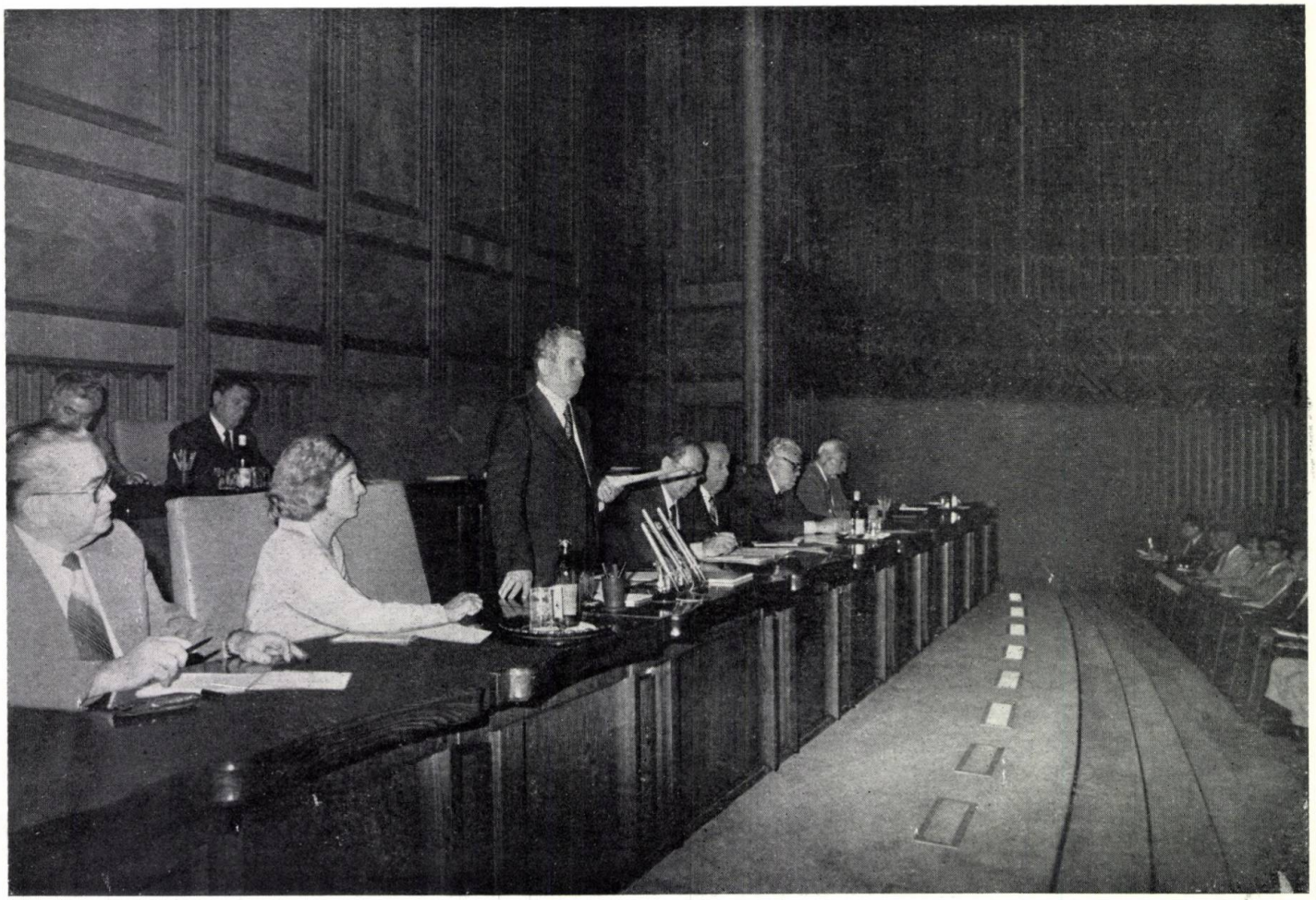
BRÈVES COMMUNICATIONS

I. POPOVICI, V. DORNEANU, R. CUCIUREANU, E. ŞTEFĂNESCU
Dosage spectrophotométrique de quelques 1,4-benzodiazépines à acide picrique, en milieu aprotique. I 554

TAWFIK HASSAN RAKHA, F. G. BĂNICĂ
Détermination ampérométrique de petites quantités de zirconium 556

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România

COUVERTURE: Combinat d'engrais chimiques-Victoria. Vue partielle



Plenara Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie

Sub președinția tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, în zilele de 9 și 10 iunie 1983, la Sala plenarelor din Capitală, a avut loc plenara Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

La lucrări au participat membri ai Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, cadre de conducere din institute centrale de cercetări, specialiști din unități de cercetare și proiectare, cadre universitare, alți invitați.

Tovarășul Ion Ursu, prim-vicepreședinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, în numele tuturor celor ce muncesc pe tărîmul cercetării științifice, dezvoltării tehnologice și introducerii progresului tehnic în patria noastră, a adresat mulțumiri tovarășului Nicolae Ceaușescu, conducătorul iubit al partidului și statului pentru vizita de lucru efectuată împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu în institute de cercetare, proiectare și inginerie tehnologică din Capitală, pentru indicațiile și orientările stabilite cu această ocazie, care oferă noi valențe în munca de creație științifică, dau un puternic impuls activității de cercetare și valorificare în producție a rezultatelor obținute.

În deschiderea lucrărilor plenarei, începută sub înaltele auspicii ale tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretarul general al partidului, președintele Republicii Socialiste România, a luat cuvîntul tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, care a supus spre dezbatere rezultatele activității de cercetare științifică și tehnică în primii ani ai actualului cincinal, precum și sarcinile și obiectivele ce-i revin în etapa actuală și în următorii ani ai cincinalului.

Cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu a fost urmărită cu viu interes și deosebită atenție de participanții la plenară.

Mulțumind călduros tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu pentru cuvîntul rostit, tovarășul Ion Ursu a spus: „Biroul Executiv al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, cadrele din institutele centrale și celelalte unități de profil, din învățămîntul superior și unități de producție, vor acționa cu maximă operativitate pentru îndeplinirea prețioaselor orientări și indicații pe care ni le-ați dat, în domeniul cercetării științifice, dezvoltării tehnologice și introducerii progresului tehnic. Din indicațiile date vom face program de muncă și vom acționa cu toată fermitatea pentru îndeplinirea exemplară a acestora.

Folosim acest prilej spre a vă exprima recunoștința noastră profundă pentru grija, îndrumările și sprijinul statornic pe care ni le acordați în permanență. Ne angajăm să facem totul spre a fi demni de înaltul exemplu pe care ni-l oferă prodigioasa dumneavoastră activitate pe tărîmul științei și tehnologiei, al organizării și legării lor de nevoile reale ale țării noastre, de preocupările și problemele tuturor națiunilor în lupta pentru independență, progres și pace".

În cadrul dezbaterilor au luat cuvîntul numeroși conducători ai unităților de cercetare, ai institutelor de învățămînt superior, cercetători și proiectanți dintre care: Ion Crișan, director general al Institutului central pentru construcții de mașini; Maria Ionescu, director general al Institutului Central de Chimie; Valeriu Cristescu, director general al Institutului central de cercetare, proiectare și directivare în construcții;

Urmare în pag. 487

Vizita de lucru a tovarășului Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, la Institutul de cercetări chimice-București

Ca și în alte rînduri, preludiul plenarei Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie a fost consacrat unui fructuos dialog de lucru între secretarul general al partidului Nicolae Ceaușescu, însoțit de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, și cadrele de specialitate din institute de cercetare științifică, din ministere și din alte organisme de stat.

Practica acestor dialoguri pune în evidență cu pregnanță rolul deosebit pe care îl are în contemporaneitate revoluția tehnico-științifică, locul ce revine cercetării științifice și tehnice în strategia dezvoltării noastre socialiste. Ea reflectă grija permanentă a conducerii partidului și statului nostru pentru ridicarea întregii munci de creație științifică și tehnică la un nivel calitativ superior, pentru ca cercetarea să aducă o

contribuție mai directă și cît mai substanțială la consolidarea și dezvoltarea economiei naționale.

Analiza, efectuată la fața locului, a relevat importantele succese ale cercetării științifice și tehnologice în domenii de vîrf, orientarea cercetărilor fundamentale și aplicative în funcție de prioritățile actuale și necesitățile viitorului, confirmîndu-și astfel valoarea de forță de producție reală și eficientă.

În acest cadru, în ziua de 9 iunie, tovarășul Nicolae Ceaușescu și tovarășa Elena Ceaușescu au vizitat Institutul de cercetări chimice. Unitate de prestigiu a științei românești, institutul a fost distins de patru ori cu înaltul titlu de „Erou al Muncii Socialiste".

Realizările de deosebită valoare și importanță științifică, tehnică și economică ale acestui institut, larg cunoscute și apreciate și peste hotare, sînt nemijlocit legate de multilaterala și remarcabila activitate științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, președinte al Consiliului Științific al Institutului Central de Chimie, de consecvența cu care a orientat și orientează munca de cercetare spre soluționarea problemelor prioritare ale chimiei românești, ale economiei naționale.

Sosirea tovarășului Nicolae Ceaușescu, a tovarășei Elena Ceaușescu a fost salutată cu cele mai calde sentimente de dragoste, stimă și prețuire, de membri ai conducerii Ministerului Industriei Chimice, ai ICECHIM și ai altor unități de cercetare, proiectare și dezvoltare tehnologică din întreaga țară, de oamenii de știință și cercetători.

Tovarășa Maria Ionescu, director general al Institutului Central de Chimie, informează pe secretarul general al partidului asupra activității care se desfășoară în cele 23 de unități de cercetare, proiectare și producție din cadrul Institutului Central de Chimie, unități care se constituie într-o puternică bază de cercetare — dezvoltare în domeniul chimiei.

Activitatea desfășurată, rezultatele obținute și orientările cercetărilor pentru etapa viitoare sînt prezentate în grafice, date statistice, scheme tehnologice și mostre de produse care se fabrică sau se vor fabrica pe microproducție sau industrial, care își aduc și își vor aduce o contribuție însemnată la realizarea obiectivelor rezultate din documentele Congresului al XII-lea și Conferinței Naționale ale partidului, din indicațiile și orientările date de tovarășul Nicolae Ceaușescu.

Sub îndrumarea și cu sprijinul permanent al tovarășei Elena Ceaușescu, cercetarea științifică și tehnologică, proiectarea și producția chimică au valorificat în anul 1982 peste 300 de tehnologii, iar după programul de investiții actual urmează să fie realizate peste 2 000 de produse, a căror valoare va depăși suma de 50 miliarde lei la atingerea capacităților și va conduce la importante economii valutare, prin: asimilarea de noi produse care se importau; elaborarea de tehnologii moderne care, aplicate, să asigure un nivel calitativ ridicat al producției contribuind astfel la sporirea exportului; creșterea gradului de valorificare a țițeiului, gazului metan și a altor resurse; lărgirea bazei indigene de materii prime; diminuarea continuă a consumurilor de materii prime, materiale, combustibili și energie.

Au fost prezentate rezultatele deosebite, cu larg ecou internațional, obținute în domeniul elastomerilor, sector în care își desfășoară direct activitatea științifică tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, realizări ce au permis producerea pentru prima oară în țară a unor tipuri de cauciuc și rășini sintetice și care au dus la creșterea producției de anvelope și articole tehnice pentru industriile constructoare de mașini, chimică și alte sectoare ale economiei naționale.

Secretarul general al partidului, apreciind aceste realizări a indicat să fie continuată acțiunea de diversificare a producției de cauciucuri în vederea înlăturării complete a importului, de realizare a unor sortimente cu valoare ridicată, pentru export și nevoile proprii.

Au reținut atenția, de asemenea, numeroase produse de mare importanță pentru economie și de înaltă tehnicitate cum sînt cele destinate electronicii și microelectronicii, energeticii nucleare, industriei de medicamente, precum și cele mai noi realizări ale cercetării în domeniul biostimulatorilor și al substanțelor de combatere a unor dăunători, pentru care se impune realizarea sortimentelor necesare agriculturii.

Au fost remarcate totodată succesele obținute în conceperea și realizarea în unitățile de cercetare a aparaturii necesare sectorului chimic și a altor sectoare, indicîndu-se ca acestea să fie introduse în fabricația de serie.

Un loc important a fost rezervat preocupărilor specialiștilor din Institutul de cercetări chimice — ICECHIM.

Activitatea desfășurată de această unitate s-a materializat în anul 1982 prin realizarea a peste 140 noi sortimente, ca urmare a elaborării tehnologiilor respective care au dus la importante reduceri ale importului de produse și licențe, la lărgirea bazei de materii prime și diversificarea sortimentelor.

De asemenea au fost evidențiate cercetările efectuate în direcția diversificării sortimentelor de cauciucuri sintetice, materiale plastice, coloranți și intermediari, a produselor auxiliare pentru diferite sectoare, valorificării biomasei și uleiurilor vegetale prin chimizarea complexă, valorificării superioare a rocilor fosfatice, valorificării de noi produse secundare.

Pe parcursul vizitei, tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut tuturor celor care lucrează în cercetarea chimică să acționeze cu mai multă energie pentru aplicarea într-un timp cît mai scurt în producție a rezultatelor obținute, să acorde o atenție sporită reducerii consumurilor în industria de îngrășăminte, să fie dezvoltată producția de săruri de fosfor cu valoare mare și pe această cale să fie redus costul îngrășămintelor pentru agricultură, să se urgenteze cercetările și experimentările în domeniul utilizării biomasei pentru a se putea trece la producția industrială, să se dezvolte producția de coloranți și de auxiliari în vederea înlăturării importurilor.

Totodată a cerut Ministerului Industriei Chimice să acorde o cît mai mare atenție valorificării rezultatelor obținute, introducerii lor într-un timp cît mai scurt în producție.

În continuare tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu au vizitat cîteva din laboratoarele secției de elastomeri a Institutului de cercetări chimice, laboratoare dotate cu utilaje și instalații moderne, care permit ca în paralel cu munca de cercetare să se efectueze și lucrările de proiectare a unor instalații la scară industrială.

La plecare, secretarul general al partidului, adresîndu-se cercetătorilor, specialiștilor prezenți la acest dialog de lucru, a subliniat impresia foarte plăcută pe care i-a produs-o ceea ce s-a realizat în institutele chimice, în Institutul central, în toate domeniile.

Calculele prezentate, a remarcat în continuare secretarul general al partidului, arată că pe această bază Ministerul Industriei Chimice poate realiza, în următorii ani, o producție cu o valoare de 1,4—1,5 miliarde dolari pe baza tehnologiilor noi.

Evidențiind că cercetarea a lucrat foarte bine, indicînd ca aceasta să determine ministerul să ia măsuri și să introducă în producție rezutatele obținute, tovarășul Nicolae Ceaușescu a spus:

„Fiecare institut, fiecare grup de cercetare să nu considere că și-a încheiat misiunea pînă cînd rezultatele cercetării nu se aplică în producție. Dar nu în micropiloți, ci în producția industrială. Doar atunci este încheiată cercetarea și numai atunci se poate spune că un institut a lucrat bine.

Eu vă felicit pentru ceea ce ați realizat în cercetare. Aceasta demonstrează că avem o forță științifică puternică, avem oameni capabili, dispunem și de aparatură bună. Să introducem în producție rezultatele obținute, să asigurăm economia națională cu tot ce este necesar în acest sector".

Continuare din pag. 484

Iancu Drăgan, director general al Institutului central de cercetări metalurgice; Cabiria Andreian Cazacu, director general al Institutului central de matematică; Marin Ivașcu, director general al Institutului central de fizică, vicepreședinte al Comitetului de Stat pentru Energie Nucleară; Tiberiu Mureșan, președinte al Academiei de Științe Agricole și Silvice; Barbu Petrescu, director general al Institutului central de cercetări economice, Tache Voicu, rector al Institutului politehnic-București; Mihai Gafețeanu, rector al Institutului politehnic-Iași, Coleta De Sabata, rector al Institutului politehnic „Traian Vuia"-Timișoara și alții.

Participanții la dezbateri au analizat în lumina Directivelor și Programelor-Directivă adoptate de Congresul al XII-lea, a orientărilor și programelor adoptate de Conferința Națională a partidului, a indicațiilor tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, modul în care s-a realizat planul de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și introducere a progresului tehnic pe anul 1982 și pe primele patru luni ale anului 1983, precum și sarcinile în acest domeniu pe perioada 1984—1985. A rezultat că sub conducerea și directa îndrumare a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, institutele centrale, unitățile lor de cercetare științifică, inginerie tehnologică, proiectare și producție au obținut importante rezultate, care, materializate au contribuit ascendent la soluționarea problemelor privind realizarea planurilor de producție, export și investiții în condițiile reducerii mai accentuate a importurilor, la asigurarea tehnologiilor pentru lărgirea și valorificarea superioară a bazei de materii prime minerale și energetice primare, pentru realizarea obiectivelor independenței energetice, la realizarea noii revoluții în agricultură. În același timp, a crescut contribuția directă a cercetării fundamentale din domeniile matematicii, fizicii, chimiei, biologiei și a științelor economice, în dezvoltarea economiei naționale.

S-au arătat, totodată, în spirit critic și autocritic, neajunsurile manifestate în cursul anului trecut în activitatea institutelor de cercetare și proiectare, a sectoarelor de concepție din uzine și fabrici. S-a reliefat că se impun măsuri în direcția deplasării centrului de greutate al activității de cercetare, inginerie tehnologică și proiectare în unitățile de bază ale producției, acolo unde se hotărăște soarta planului, a luării tuturor măsurilor în vederea asigurării realizării planului de introducere a progresului tehnic pe anul în curs și următorii ani ai cincinalului; realizării la termen a programelor speciale, îndeosebi a celor cu efecte imediate asupra balanțelor de energie și combustibil, de materii prime și materiale, care să crească gradul de reducere a importurilor; creșterii contribuției cercetării la sporirea producției vegetale și animale; unei continui mobilizări a forțelor întregului activ al cercetării, ingineriei tehnologice, proiectării și producției, în vederea unei cît mai superioare valorificări a materiilor prime, a realizării de noi înlocuitori, noi surse de energie, a reducerii consumurilor și a cheltuielilor materiale de producție, a utilizării produselor refolosibile într-o proporție mult crescută, a creșterii productivității muncii, condiție de bază a sporirii eficienței activității economice.

În munca de cercetare să se pună un accent mai mare pe laturile calitative în aprecierea rezultatelor, precum și pe efectele economice concrete ale aplicării acestora în practica economico-socială.

În cursul dezbaterilor, vorbitorii au dat o înaltă apreciere contribuției hotărîtoare a tovarășului Nicolae Ceaușescu la elaborarea și înfăptuirea politicii partidului și statului, la creșterea forței economice a țării, la ridicarea permanentă a gradului de civilizație a poporului, la sporirea prestigiului și rolului României socialiste pe arena mondială, la făurirea unei lumi fără arme și fără războaie, o lume a păcii, înțelegerii și colaborării între națiuni în care știința să-și poată aduce contribuția la bunăstarea tuturor popoarelor de pe glob. Totodată au mulțumit conducătorului statului pentru sprijinul continuu și determinant acordat dezvoltării continue a științei și tehnologiei, afirmării acestora ca factori de bază ai edificării societății socialiste multilateral dezvoltate în România.

Încă o dovadă a atenției deosebite pe care tovarășul Nicolae Ceaușescu o dă activității de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și de introducere a progresului tehnic și-a găsit o nouă și edificatoare expresie în vizita de lucru pe care a efectuat-o în ziua deschiderii plenarei, în importante institute de cercetare din Capitală.

Participanții la dezbatere și-au însușit întru totul aprecierile, indicațiile și îndrumările cuprinse în cuvîntul tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, angajîndu-se cu toată convingerea ca activitatea de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și de introducere a progresului tehnic să-și sporească contribuția la dezvoltarea și modernizarea structurii industriei, agriculturii și celorlalte ramuri ale economiei. Se va face totul pentru creșterea productivității muncii la nivelul stabilit prin programul aprobat de Conferința națională a partidului; se vor elabora tehnologii bazate pe materii prime și recuperabile, de care dispunem în țară; se vor reproiecta unele produse și îmbunătăți lucrările de tipizare, în special în ramurile de producție cu tehnologii mari consumatoare de energie.

S-a menționat în acest cadru necesitatea unor acțiuni și mai hotărîte pentru scurtarea la maximum a ciclului cercetare-proiectare-producție, astfel încît cercetarea să-și dovedească eficiența maximă.

Pe baza succeselor obținute, a experienței acumulate, cadrele care activează pe tărîmul cercetării științifice, dezvoltării tehnologice și introducerii progresului tehnic își vor intensifica eforturile în vederea realizării la termen și la un nivel calitativ superior a obiectivelor puse de partid, de secretarul său general, printr-o participare mai directă și eficientă la soluționarea problemelor complexe pe care le ridică actuala etapă de dezvoltare economico-socială a țării.

În încheierea dezbaterilor, întîmpinat cu multă căldură, cu deosebită însuflețire, a luat cuvîntul tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România.

În cuvîntarea ținută se arată că plenara Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie coincide cu împlinirea a 35 de ani de la înfăptuirea actului revoluționar al naționalizării mijloacelor de producție, eveniment istoric ce marchează debutul României în opera de făurire a societății socialiste. În răstimpul care a trecut producția industrială a crescut de peste 50 de ori, iar producția chimică de aproape 200 de ori.

Dezvoltarea puternică a metalurgiei, a energiei, a construcțiilor de mașini a dus la realizarea unor mașini și utilaje care satisfac pe deplin necesitățile țării și asigură și un export important de produse pe care înainte le importam în întregime.

Realizări deosebite au fost obținute și în primii doi ani ai actualului cincinal 1981—1985, deși în această perioadă au trebuit să fie depășite o serie de greutăți.

Datorită măsurilor luate, s-au creat condițiile necesare ca, în primele cinci luni ale acestui an, producția industrială să fie realizată și depășită, iar în agricultură, ramură de bază a economiei naționale, să se obțină importante realizări.

În continuare, tovarășul Nicolae Ceaușescu a spus: „La toate realizările, din perioada construcției socialiste și din ultimii doi ani și jumătate, cercetarea științifică și tehnologică a adus o contribuție de mare însemnătate în multe domenii hotărîtoare pentru mersul nostru înainte. Așa cum s-a subliniat în cursul discuțiilor, în toate sectoarele s-a desfășurat o activitate intensă pentru realizarea programelor de cercetare și introducere în producție a cuceririlor științei și tehnologiei moderne." ... „Am putut constata unele dintre acestea și în cursul vizitelor de ieri în unele institute de cercetare din domeniul chimiei, aviației, motoarelor și electronicii, precum și în vizitele anterioare în alte institute. Dar trebuie să spunem deschis că potențialul de care dispune cercetarea noastră nu este încă folosit așa cum ar trebui, că, față de realizările foarte importante obținute pînă acum, sînt încă mari posibilități, în toate domeniile de activitate, pentru a soluționa într-un timp mult mai scurt și cu rezultate deosebite programele stabilite de Congresul al XII-lea și de Conferința Națională".

După ce se face referire la nivelul înalt realizat în multe cercetări efectuate, la faptul că se dispune de o puternică bază materială și o rețea de cercetare care cuprinde un puternic eșalon de cercetători și oameni de știință, cu o înaltă pregătire științifică, care asigură activ integrarea științei cu învățămîntul și producția, se arată că următorii doi ani și jumătate ai cincinalului trebuie să fie consacrați acțiunilor energice și conjugate ale întregului activ de cercetare, care prin aportul adus să contribuie exemplar în rezolvarea sarcinilor ce îi revin deoarece: „actualul cincinal are un rol de importanță hotărîtoare în înfăptuirea Programului partidului".

Un obiectiv important al întregii activități este realizarea unei noi calități a muncii și vieții, accentuarea și dezvoltarea,

pe o bază superioară, a revoluției tehnico-științifice în România.

Se impune creșterea mai puternică a bazei energetice și de materii prime, trecerea de la dezvoltarea extensivă la cea intensivă, în industrie, accentuarea progresului susținut al agriculturii, acțiunii mai hotărîte în domeniul cercetării chimice, chimia avînd o mare importanță și un rol hotărîtor în soluționarea și asigurarea economiei naționale cu o serie de materiale cu caracteristici superioare, înlocuitori ai materialelor clasice, toate ramurile producătoare de înlocuitori de materii prime și materiale să își intensifice eforturile, să își sporească realizările. Trebuie acționat cu toată hotărîrea în valorificarea superioară a materiilor prime, reducerea consumurilor materiale, recuperarea și refolosirea materialelor și pieselor.

Este necesar să se acorde o atenție deosebită calității și nivelului tehnic al producției, astfel încît produsele, mașinile și utilajele românești din toate domeniile să fie competitive cu cele mai bune produse similare realizate pe plan mondial, să satisfacă nevoile economiei naționale și să fie exportate în condiții de maximă eficiență economică.

Sarcini deosebite revin cercetării în toate domeniile pentru creșterea productivității muncii, pe baza introducerii mijloacelor moderne (automatizare, electronizare, robotizare), realizării de noi tehnologii, mașini, utilaje, aparatură de precizie, de măsură și control, de mijloace de conducere a proceselor tehnologice etc.

Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, planificarea, aprovizionarea și ministerele să acorde o atenție deosebită bunei organizări a activității, în vederea introducerii mai rapide în producție a noilor produse și tehnologii.

Se arată totodată că ,,punînd pe primul plan concentrarea cercetării pe problemele actuale ale dezvoltării economico-sociale trebuie să fie stabilite și programe de perspectivă, de abordare a unor probleme fundamentale pentru a asigura ridicarea nivelului general al științei românești și a contribui la noi descoperiri, la noi cunoașteri ale naturii și universului". De exemplu, în domeniul energeticii, deși trebuie acordată o atenție corespunzătoare tuturor surselor clasice și noi de energie, se impune cu necesitate formarea unor colective mai puternice pentru energia viitorului — energia solară, a hidrogenului și chiar a biomasei.

Un accent deosebit trebuie pus și pe dezvoltarea mai puternică a cercetărilor în domeniile fizicii, matematicii și biologiei, sectoare importante în asigurarea progresului general al societății, de asemenea, a științelor economice, legate de creșterea eficienței și rentabilității în toate sectoarele economice, a științelor sociale în general, istorice și politice.

,,Întreaga cercetare, atît tehnică cît și în domeniul științelor generale, al științelor politice, social-economice, constituie un tot unitar și numai dezvoltarea unitară și armonioasă a tuturor sectoarelor creează cadrul înfăptuirii în bune condițiuni a Programului partidului, al înlăturării unor contradicții și dezvoltării armonioase a societății noastre".

Avînd în vedere că problemele complexe ale științei și tehnologiei cer o largă conlucrare internațională este necesar să fie întărită colaborarea cu cercetarea din țările socialiste, din alte state ale lumii și după cum se preciza ,,trebuie să ne angajăm mult mai hotărît în această activitate. În același timp oamenii de știință români trebuie să-și întărească colaborarea cu oamenii de știință de pretutindeni în lupta pentru oprirea cursei înarmărilor, pentru dezarmare și, în primul rînd pentru dezarmarea nucleară, pentru pace".

În încheierea cuvîntării, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, și-a exprimat convingerea că ,,toți oamenii de știință, toți cercetătorii, toate institutele vor acționa cu fermitate pentru lichidarea unor stări de lucruri negative, pentru o mai bună organizare a întregii activități și ridicarea activității de cercetare din toate sectoarele la nivelul cerințelor dezvoltării științei și tehnicii moderne, ale dezvoltării economico-sociale și ridicării nivelului de trai material și spiritual al poporului, ale întăririi suveranității și independenței României".

Cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu

Stimați tovarăși,

Plenara Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie supune spre dezbatere rezultatele activității de cercetare științifică și tehnică în primii ani ai actualului cincinal, precum și sarcinile și obiectivele ce-i revin în etapa actuală și în următorii ani ai cincinalului.

În lumina hotărîrilor Congresului al XII-lea și ale Conferinței Naționale, a indicațiilor și orientărilor cuprinse în cuvîntările secretarului general al partidului la consfătuirea de lucru de la Comitetul Central și la ședința comună a Consiliului Național al Oamenilor Muncii din industrie și Consiliului Național al Agriculturii cu privire la dezvoltarea economico-socială a țării în actualul cincinal, actuala plenară a Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie trebuie să prilejuiască o analiză profundă și exigentă atît a realizărilor și a experienței bune acumulate în activitatea de cercetare, cît și a lipsurilor care s-au manifestat în această perioadă și, pe această bază, să stabilească, în continuare, noi măsuri și modalități concrete pentru îndeplinirea în bune condiții a sarcinilor și obiectivelor prioritare ce revin cercetării în perioada următoare.

În continuare, după ce a prezentat principalele realizări obținute în primii doi ani ai cincinalului de oamenii muncii, sub conducerea partidului, în dezvoltarea și modernizarea economiei naționale, creșterea producției și productivității muncii, a eficienței economice, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a spus: La toate aceste realizări o contribuție importantă a adus și activitatea de cercetare științifică și tehnologică. În cadrul obiectivelor ce i-au revenit din programele speciale pentru diferitele domenii de activitate, cercetarea științifică și tehnologică a pus un accent mai mare pe soluționarea problemelor concrete legate de asigurarea materiilor prime, a energiei și combustibililor, de dezvoltarea intensivă a agriculturii, perfecționarea tehnologiilor și asimilarea de noi produse. În anul 1982 au fost introduse în fabricație peste 3 360 mașini, utilaje, aparate și instalații, peste 950 de materiale și bunuri de consum și au fost aplicate în producție peste 1 450 tehnologii. Ca urmare, ponderea produselor noi și reproiectate introduse pentru prima dată în producția de serie în anul 1982 a reprezentat 23,1% din volumul total al producției realizate în industria republicană prelucrătoare.

Înfățișînd o serie de realizări ale cercetării în domeniul construcției de mașini, electrotehnicii, chimiei, siderurgiei și în alte domenii de activitate, tovarășa Elena Ceaușescu a arătat: În toate ramurile de activitate au fost elaborate noi soluții tehnice care au asigurat introducerea în circuitul economic a noi resurse, precum și creșterea gradului de valorificare, recuperare și refolosire a unor materii prime și materiale.

Institutele de cercetare au participat mai direct la realizarea și punerea în funcțiune la parametrii stabiliți a obiectivelor de investiții. A continuat acțiunea de tipizare a produselor și tehnologiilor, care a contribuit la o mai bună încadrare în normele de consum, la reducerea consumurilor de materii prime, materiale și energie, a cheltuielilor de producție în general. S-au obținut, de asemenea, progrese importante pe linia realizării programelor de microproducție.

Se poate aprecia — a spus în continuare tovarășa Elena Ceaușescu — că în toate domeniile activității de cercetare s-au obținut noi realizări, inclusiv în cercetarea din domeniul matematicii, fizicii, biologiei, științelor medicale, precum și al științelor economice și social politice.

După ce a arătat că s-ar fi putut obține rezultate și mai bune dacă hotărîrile adoptate la plenara din anul trecut a C.N.S.T. ar fi fost duse la îndeplinire în întregime, dacă în toate institutele și unitățile de cercetare s-ar fi muncit mai eficient și mai organizat, tovarășa Elena Ceaușescu s-a referit la unele deficiențe care s-au mai manifestat în activitatea de cercetare, îndeosebi în ce privește planul de asimilare a noi

mașini și utilaje, de valorificare superioară a resurselor materiale, de economisire și recuperare a energiei, de reducere a consumurilor și refolosire a materialelor. Arătînd că într-o serie de ramuri economice se mențin tehnologii învechite care duc la consumuri mari de energie și materii prime, tovarășa Elena Ceaușescu a spus în continuare:

Toate aceste lipsuri se datoresc, în bună măsură, și faptului că realizarea programelor speciale de cercetare n-a fost suficient urmărită și controlată pe fiecare ramură și domeniu de activitate de către institutele centrale și Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie.

Este bine ca, în cadrul dezbaterilor plenarei, să fie analizate mai profund toate aceste probleme — în spirit critic și autocritic — și, pe această bază, Biroul Executiv al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie împreună cu institutele centrale, să stabilească planuri de măsuri concrete pentru soluționarea lor și pentru îmbunătățirea în continuare a muncii, astfel încît să sporească și mai puternic contribuția cercetării la îndeplinirea sarcinilor și obiectivelor generale ale dezvoltării țării în actualul cincinal.

În continuare, tovarășa Elena Ceaușescu s-a referit la principalele sarcini și obiective stabilite de Conferința Națională în domeniul dezvoltării economico-sociale a țării în actualul cincinal arătînd:

Țara noastră și-a propus ca, în următorii ani, să realizeze obiectivul strategic al independenței energetice, iar pînă la sfîrșitul deceniului — să-și asigure cea mai mare parte din necesarul de materii prime din producția proprie. În acest scop, în cadrul programelor prioritare elaborate pe baza hotărîrilor Conferinței Naționale, punem un accent deosebit pe dezvoltarea puternică a bazei energetice și de materii prime și, în același timp, urmărim cu fermitate reducerea consumurilor materiale și de energie, recuperarea și refolosirea materialelor, reducerea cheltuielilor și a costurilor de producție, diminuarea importurilor și sporirea exporturilor.

În anii următori vom continua procesul de modernizare a producției agricole, de mecanizare și chimizare, de intensificare a programului de irigații și desecări, de ameliorare a solului, ridicînd această ramură de bază a economiei la nivelul unei ramuri de înaltă productivitate, sporind puternic contribuția sa la creșterea venitului național, a bunăstării poporului.

În toate aceste direcții de acțiune, cercetarea științifică și tehnologică trebuie să participe activ, să elaboreze și să introducă în producție cele mai avansate și eficiente soluții tehnico-economice pentru realizarea obiectivelor propuse.

În vederea realizării programelor speciale privind lărgirea bazei de materii prime minerale și energetice primare, cercetarea va trebui să acționeze, cu prioritate, pentru intensificarea activității geologice, astfel încît să fie evidențiate și evaluate toate resursele din patrimoniul național, inclusiv cele cu conținuturi utile mai scăzute. Este necesar să se acționeze cu toată energia în vederea scurtării la maximum a timpului de cercetare geologică. În același timp, trebuie să se asigure punerea în producție a tuturor sondelor și orientarea forajului spre zonele cu producții sigure, precum și scurtarea substanțială a termenelor de introducere în producție a tehnologiilor avansate de recuperare a țițeiului și gazelor din zăcăminte.

În industria minieră, cercetarea tehnologică trebuie să asigure perfecționarea metodelor de extracție a tuturor minereurilor, elaborarea și aplicarea unor procese industriale corespunzătoare noilor tipuri de resurse, în vederea includerii lor cît mai operative în circuitul economic. În mod deosebit este necesar să fie accelerată aplicarea tehnologiilor noi și perfecționate de exploatare intensivă a minereurilor neferoase în vederea extragerii întregului lor conținut util. Principala preocupare a institutelor de profil din sectoarele materiilor prime și energiei trebuie să o constituie elaborarea de noi tehnologii, proiectarea și realizarea echipamentelor, utilajelor, instalațiilor și aparaturii noi necesare diversificării resurselor, creșterii producției de materii prime minerale și energie, utilizării acesteia cu maximă eficiență economică.

Un efort deosebit trebuie făcut în continuare pentru punerea mai largă în valoare a surselor noi de energie — îndeosebi biogazul, energia solară, energia geotermală, energia vîntului și altele.

În continuare, tovarășa Elena Ceaușescu a spus:

Sarcini deosebite revin cercetării în ce privește realizarea programelor speciale de creștere a gradului de valorificare a materiilor prime, materialelor și semifabricatelor. În cadrul acestor programe o atenție deosebită trebuie acordată stabilirii unui întreg complex de tehnologii, de soluții tehnico-economice care să asigure creșterea la maximum a gradului de utilizare a fiecărei tone de materie primă, pentru valorificarea tuturor componentelor utile din acestea. În acest scop se impune să fie perfecționate, în continuare, tehnologiile privind creșterea gradului de scoatere și folosire a metalelor, de valorificare complexă a zgurilor de furnal, a șisturilor bituminoase, de chimizare superioară a petrolului și gazelor, de prelucrare a minereurilor și metalelor primare în vederea obținerii de metale pure și aliaje cu calități și valoare ridicată, precum și de chimizare și valorificare mai bună a lemnului și materiilor prime vegetale.

În strînsă legătură cu problema valorificării depline a tuturor resurselor materiale va trebui să organizăm și să dezvoltăm un puternic sistem de recuperare și reciclare tehnologică a tuturor materialelor refolosibile. Trebuie să acționăm ferm pentru generalizarea mai rapidă a tehnologiilor de condiționare și reasimilare în fluxurile tehnologice a fiecărui material recuperabil, pentru creșterea puternică a aportului cercetării științifice și tehnologice la recuperarea, recondiționarea și refolosirea materialelor, pieselor și subansamblelor.

Cu sprijinul hotărîtor al cercetării trebuie să asigurăm pînă în 1985 o reducere de circa 20% a consumurilor în domeniul materiilor prime și să obținem cel puțin 50% din necesarul de materii prime și materiale din recuperări.

Un important obiectiv prioritar în această perioadă este intensificarea activității de cercetare științifică și tehnologică pentru dezvoltarea producției ramurilor de vîrf, îndeosebi în domeniul energeticii nucleare, industriei aeronautice, chimiei fine, microelectronicii, electronicii și electrotehnicii, automatizărilor, al oțelurilor înalt aliate și altele.

În toate ramurile economice va trebui intensificată acțiunea de asimilare de noi produse cu caracteristici tehnice și economice superioare. Cercetarea trebuie să contribuie nemijlocit la realizarea de mașini și utilaje de înaltă productivitate, cu un consum optim de metal și carburanți, la nivelul celor mai bune produse similare pe plan internațional — în vederea dotării moderne a producției, creșterii competitivității la export și reducerii importurilor.

Va trebui extinsă în continuare acțiunea de tipizare. Îndeosebi va trebui să se pună un mai mare accent pe definitivarea și extinderea lucrărilor de tipizare la oțelurile aliate, la materialele de construcție, precum și la noi grupe de produse care nu au fost cuprinse în prima etapă, datorită complexității lor.

De asemenea, trebuie să dezvoltăm mai larg, în următorii ani, activitatea de microproducție, proprie cercetării. În planul pe 1984, de exemplu, este prevăzută realizarea a peste 820 de aparate, precum și peste 400 materiale și bunuri de consum. Va trebui ca valoarea microproducției să crească în așa fel, încît toate unitățile de cercetare să-și acopere, pe această bază, propriile cheltuieli și să realizeze beneficii în plus la bugetul statului.

Referindu-se la obiectivele cercetării în domeniul agriculturii, tovarășa Elena Ceaușescu a spus: Sarcini deosebite revin cercetării agricole, care trebuie să acționeze mai hotărît pentru promovarea largă a metodelor moderne ale agriculturii intensive, pentru sporirea potențialului productiv al solurilor, pentru realizarea de noi soiuri de semințe și rase de animale de mare randament. De asemenea, proiectanții și constructorii de mașini trebuie să realizeze și să pună la dispoziția agriculturii mașini și utilaje agricole perfecționate, cu consumuri reduse de combustibil, care să asigure eliminarea pierderilor la recoltare, să contribuie la dezvoltarea și modernizarea producției în sectorul zootehnic.

O atenție deosebită trebuie acordată îndeplinirii în întregime a obiectivelor pe care le avem în domeniul creșterii productivității muncii, precum și în ce privește reducerea costurilor și cheltuielilor materiale. Trebuie să acționăm în așa fel încît în următorii ani să realizăm o dublare a productivității muncii. În acest scop este necesar ca cercetarea să-și sporească și mai mult contribuția la extinderea mecanizării și automatizării lucrărilor, la dirijarea automată a proceselor de producție, la promovarea largă în producție a metodelor și tehnologiilor avansate. În etapa actuală creșterea productivității, a calității și eficienței la nivelurile stabilite nu se poate asigura decît prin generalizarea și introducerea masivă în toate domeniile de activitate a progresului tehnic, a celor mai noi cuceriri ale revoluției tehnico-științifice contemporane, atît pe latura tehnică, cît și pe cea a organizării mai bune a muncii.

PLENARA CONSILIULUI NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE

Ținînd seama de cerințele tot mai complexe pe care le ridică necontenit progresul științei și tehnicii moderne, va trebui să acordăm în viitor o atenție deosebită dezvoltării cercetărilor fundamentale, de perspectivă, îndeosebi în domeniul reactorilor nucleari, al cercetărilor spațiale, al teledetecției, ingineriei genetice a fenomenelor naturii și vieții. Comisiile pe probleme create în cadrul Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie și coordonate direct de Biroul Executiv al acestuia trebuie completate și orientate cu prioritate spre cercetarea acelor probleme fundamentale care au cea mai mare importanță și deschid perspective realizării unor noi descoperiri în domeniul științei și tehnicii moderne.

În condițiile actuale de dezvoltare a țării — a spus tovarășa Elena Ceaușescu — cînd economia națională este confruntată cu probleme tot mai complexe, este necesar ca din partea tuturor cercetătorilor, inginerilor și proiectanților, precum și a cadrelor din învățămînt și a specialiștilor din producție să se manifeste o atitudine nouă, o înțelegere superioară a rolului și contribuției științei în asigurarea progresului multilateral al societății. Trebuie să înțelegem că, în actualele împrejurări internaționale, în condițiile deosebite create de manifestările crizei economice mondiale, rolul și răspunderile forțelor naționale de cercetare științifică și tehnologică au crescut tot mai mult. O serie de probleme noi, complexe trebuie să fie rezolvate astăzi prin eforturi proprii, printr-o strînsă conlucrare a cadrelor din cercetare, învățămînt și producție.

Arătînd că trebuie să realizăm o concentrare mai mare a tuturor forțelor din institutele de cercetare, din învățămînt și producție pe obiectivele de cea mai mare importanță pentru dezvoltarea economico-socială a țării, să organizăm și să perfecționăm în continuare activitatea colectivelor integrate multidisciplinar, pe baza unor planuri comune, să asigurăm scurtarea termenelor de finalizare a cercetării, a ciclului de la concepție la producție, tovarășa Elena Ceaușescu a subliniat:

Cercetătorii, specialiștii trebuie să dea dovadă de o mai mare mobilitate, să se orienteze rapid în noile sarcini care apar. Fiecare cercetător trebuie să-și urmărească problema pe care o cercetează pînă la aplicarea ei în practică, în producția industrială sau agricolă. În general, în perioada următoare trebuie să punem un accent mai mare pe deplasarea activității cercetătorilor direct la locurile de producție, întărind astfel răspunderea lor nemijlocită pentru rezolvarea problemelor actuale și de perspectivă ale activității economico-sociale din domeniile respective. Cercetătorul, proiectantul trebuie să se afle permanent la locul unde se materializează soluțiile tehnologice sau proiectele pe care le-au elaborat, să ajute concret la găsirea celor mai bune căi de aplicare a acestora, astfel încît să se obțină cele mai bune rezultate.

În acest spirit, este necesar ca institutele centrale să coordoneze mai bine întreaga activitate din unitățile de cercetare, de învățămînt și producție, să urmărească permanent modul în care rezultatele cercetării sînt introduse în producția curentă a întreprinderilor, să asigure ca acestea să realizeze o eficiență economică tot mai înaltă.

La rîndul său, Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie trebuie să asigure un control și o urmărire mai riguroasă și sistematică a modului în care se aplică în practică tehnologiile și soluțiile tehnice elaborate, urmărind ca rezultatele cercetării să fie larg generalizate și introduse cît mai rapid în producție și să se obțină efecte economice maxime.

În continuare, tovarășa Elena Ceaușescu a arătat:

Este necesar ca oamenii de știință, institutele și unitățile de cercetare din țara noastră, Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie să acționeze, în continuare, cu fermitate, pentru dezvoltarea colaborării și conlucrării lor cu institute și unități științifice de peste hotare — din țările socialiste, din țările în curs de dezvoltare, din toate statele lumii — să participe activ la schimburile de informații științifice, la soluționarea unor teme științifice și tehnice de interes comun.

În același timp, în spiritul întregii politici de pace și colaborare a partidului și statului nostru, cercetătorii și oamenii de știință trebuie să-și facă larg auzit cuvîntul lor de pace, colaborare și destindere, militînd activ, împreună cu întregul nostru popor, pentru dezarmare, pentru înlăturarea pericolului de război și apărarea păcii.

În împrejurările actuale — cînd asistăm la o agravare a situației internaționale, la sporirea pericolelor la adresa păcii și independenței popoarelor, ca urmare a accentuării cursei înarmărilor, a înmulțirii focarelor de conflicte și război — toți lucrătorii pe tărîmul științei, indiferent de domeniul în care își desfășoară activitatea, au înalta îndatorire și răspundere de a se manifesta în modul cel mai activ ca militanți fermi pentru pace și destindere internațională. În acest spirit, Comitetul Național „Oamenii de știință și pacea" — care cuprinde, practic, pe toți oamenii de știință și cultură din țara noastră — va trebui să-și sporească în continuare participarea în lupta pentru pace și dezarmare pe care o desfășoară întregul nostru popor, să organizeze acțiuni concrete și să conlucreze activ cu organizații similare din alte țări, în vederea opririi cursei înarmărilor, a preîntîmpinării unui război nuclear nimicitor.

Să ne ridicăm în modul cel mai hotărît împotriva politicii de înarmare, pentru oprirea amplasării rachetelor nucleare cu rază medie de acțiune în Europa! Să ne unim rîndurile cu oamenii de știință, cu forțele înaintate din întreaga lume, să manifestăm inițiativă și să acționăm cu energie pentru a face ca știința, cuceririle ei să nu mai fie folosite în scopul războiului și distrugerii, ci să fie puse numai și numai în slujba vieții, a păcii și bunăstării popoarelor!

Luptînd în modul cel mai activ pentru pace, trebuie făcut totul pentru ca, acționînd în strînsă unitate cu întregul popor, să asigurăm înfăptuirea fermă în viață a politicii partidului și statului nostru de construcție socialistă în România! Să nu precupețim nici un efort pentru realizarea importantelor programe pe care le avem în acest cincinal în domeniul cercetării științifice, să facem ca țara noastră să înainteze tot mai rapid pe calea progresului și civilizației, să-și aducă o contribuție tot mai însemnată la politica de destindere, independență și pace!

În încheiere, tovarășa Elena Ceaușescu a spus:

Noi, toți cei ce muncim în domeniul cercetării științifice și tehnologice, conștienți de marile răspunderi ce le avem în înfăptuirea întregii politici interne și externe a partidului și statului nostru, să ne angajăm să facem totul pentru a ne spori și mai mult contribuția la dezvoltarea științei și tehnicii românești, la progresul economic și social al întregii țări, la edificarea societății socialiste multilateral dezvoltate și la înaintarea României spre culmi tot mai înalte de civilizație, bunăstare și progres.

VALERIU V. JINESCU

Reluctanța — o proprietate fundamentală a materiei

C.Z. 541.2

În lucrare se enunță, pe baza generalizării unui număr de fapte experimentale, un nou principiu și anume principiul reluctanței care are ca bază proprietatea de reluctanță sau de împotrivire a materiei. Principiul enunțat circumscrie domeniile de valabilitate ale unor principii, legi și fenomene cunoscute din chimie, fizică, biologie... În partea finală a lucrării se propune o expresie generală pentru reluctanță; aceasta este apoi verificată în cîteva cazuri particulare.

A new principle, based on the generalization of a great number of experimental data, is enounced in this paper, the reluctance principle; this principle is based on the reluctance property. The principle covers the validity fields of some well known principles, laws and phenomena, from chemistry, physics, biology... At the same time, a generalised form for the reluctance property, which is verified in some particular cases, is proposed.

В работе излагают на основе обобщения количества экспериментов новый принцип а именно принцип релуктанций (сопротивления) или сопротивляемости вещества. Высказанный принцип описывает области срока обслуживания принципов, законов и известных явлений химии, физики, биологии . . . В конечной части работы предлагают общее выражение для магнитного сопротивления; затем это проверено в некоторых частных случаях.

Materia, în oricare din formele ei de existență (substanță, radiație, cîmp), se caracterizează printr-o proprietate comună, fundamentală, denumită de autor *proprietate de reluctanță** *sau de împotrivire a materiei.*

1. Principiul reluctanței

Prin generalizarea unui număr de fapte experimentale, se enunță următorul principiu: *„materia se împotrivește oricărei acțiuni care modifică sau tinde doar să-i modifice starea de echilibru energetic în care se află;* dacă dezechilibrul s-a produs, atunci materia evoluează în sensul care tinde să restabilească starea inițială, diminuînd cauza".

Acest principiu circumscrie domeniile de valabilitate a unor principii, legi și fenomene cunoscute [1—5]: principiul lui Le Chatelier, legile lui Newton, fenomenele de inducție și de autoinducție electromagnetică, legea lui Arhimede, fenomenele de acumulare și de transmitere a căldurii, homeostaza organismelor vii etc.

* De la *reluctant* = care se împotrivește, care opune rezistență (în limba engleză).

Dr. ing. VALERIU V. JINESCU. Institutul politehnic-București. Facultatea de mecanică.

2. Cazuri particulare

În continuare se pun în evidență faptele experimentale prin a căror generalizare s-a formulat principiul reluctanței sau al împotrivirii.

a. *La îndepărtarea unui corp de altul* se manifestă atracția, iar la apropierea lor — respingerea; deci, împotrivire;

b. *Întinderea unui corp* declanșează atracția reciprocă a moleculelor sau a atomilor din care acesta este constituit, iar comprimarea corpului determină respingerea acestora. Rezultă că atracția se împotrivește dilatării, iar respingerea se împotrivește comprimării.

c. *Frecarea externă* (între două corpuri materiale diferite) exprimă, de fapt, împotrivirea celor două corpuri în contact, la modificarea poziției lor reciproce. La echilibru, cînd nu există mișcare relativă, moleculele de la interfața de contact al celor două corpuri se află în echilibru energetic relativ; între acestea se exercită forțe de atracție, F_0. La începutul deplasării unui corp în raport cu celălalt, ca urmare a *împotrivirii* (reluctanței) la schimbarea stării de echilibru, crește forța de interacțiune dintre atomi sau molecule; aceasta devine $F_0' > F_0$. În momentul în care acțiunea externă depășește această împotrivire, se produce o microalunecare; moleculele alăturate se îndepărtează, ceea ce face ca forța de interacțiune elastică să scadă la $F_0'' < F_0$.

Datorită variației forței de interacțiune, în cursul deplasării relative a corpurilor adiacente, moleculele (sau atomii) oscilează în jurul poziției de echilibru. Ca urmare, o parte a energiei aplicate se disipează sub formă de căldură.

Din cauza proprietății de împotrivire a materiei, coeficientul de frecare statică (corespunzător lui F_o') este mai mare decît coeficientul de frecare dinamică (corespunzător lui F_o'').

d. *Frecarea internă*, ca urmare a coeziunii moleculare, se produce după același mecanism cu cel al frecării externe; unitățile elementare care se atrag reciproc sînt de aceeași natură și fac parte din același corp. Împotrivirea, la schimbarea poziției reciproce a moleculelor (a echilibrului energetic local), se exprimă, în acest caz, prin viscozitatea corpului material.

e. *Legea inerției* sau prima lege a lui Newton exprimă faptul că, „în lipsa unei interacțiuni, un corp își păstrează neschimbată starea de mișcare rectilinie și uniformă sau starea de repaos, față de orice sistem „inerțial". Deci, dacă nu există acțiuni (sau interacțiuni), proprietatea de împotrivire nu se manifestă și totul rămîne neschimbat; nu există nici efecte;

f. *Legea forței*, sau a doua lege a lui Newton, exprimă egalitatea dintre forța F aplicată asupra unui corp și efectul ei, $m \cdot \bar{a}$:

$$\bar{F} = m \cdot \bar{a}, \tag{1}$$

în care m este masa corpului; $\bar{a}$ — accelerația corpului.

În cazul unui corp supus interacțiunilor, efectul acestora nu poate fi oricît de mare; creșterii efectului, $\bar{a}$, i se împotrivește masa corpului. Se poate, deci, spune că masa corpului se împotrivește schimbării stării sale de mișcare rectilinie și uniformă sau stării sale de repaos. Accelerația $\bar{a}$ exprimă intensitatea tranziției de la o stare de echilibru temporar la alta.

Masa este, deci, una dintre formele de manifestare directă, la nivel macroscopic, a reluctanței materiei.

Masa este corelată cu variația energiei potențiale, $\mathcal{E}_p$, în cîmp gravitațional, prin relația:

$$\mathrm{d}\mathcal{E}_p = m \cdot g \cdot \mathrm{d}h.$$

în care g este accelerația gravitației; $\mathrm{d}h$ — variația înălțimii.

Din relația precedentă rezultă:

$$m = \frac{1}{g} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathcal{E}_p}{\mathrm{d}h}. \tag{2}$$

În mod similar, din expresia variației energiei termice acumulate de un corp:

$$\mathrm{d}\mathcal{E}_{th} = m \cdot c \cdot \mathrm{d}T,$$

în care c este căldura specifică a corpului, iar $\mathrm{d}T$— variația temperaturii corpului, se obține:

$$m = \frac{1}{c} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathcal{E}_{th}}{\mathrm{d}T}. \tag{3}$$

Din relațiile (2) și (3) rezultă că masa este proporțională cu *derivata energiei de acțiune în raport cu mărimea efect*. Se poate deci conchide, în general, că reluctanța sau *împotrivirea materiei la interacțiuni* este proporțională cu derivata energiei de acțiune în raport cu mărimea fizică-efect.

g. *Forța Arhimedică*. La introducerea unui corp solid de volum V într-un lichid cu densitatea ρ_l, masa lichidului $m = \rho_l \cdot V$ se împotrivește imersării corpului solid. Împotrivirea este egală cu forța corespunzătoare lichidului dislocuit de corp. În cîmp gravitațional, această forță este denumită forță Arhimedică și are expresia:

$$F_A = \rho_l \cdot V \cdot g, \tag{4}$$

unde g este accelerația gravitației. Într-un cîmp de forțe, altul decît cel gravitațional, caracterizat de accelerația a_f, forța Arhimedică are forma generală:

$$F_A = \rho_l \cdot V \cdot a_f \tag{5}$$

h. *Legea acțiunii și a reacțiunii*, sau legea a treia a lui Newton, exprimă faptul că: „la interacțiunea a două corpuri, forța care acționează asupra unui corp este egală și de sens contrar cu forța care acționează asupra celuilalt corp". Cu alte cuvinte, un corp *se împotrivește* acțiunii celuilalt, reacționînd cu aceeași intensitate; acțiunea și reacțiunea sînt egale și de sens contrar.

i. *Fenomenul de inducție electromagnetică* este un alt exemplu de manifestare a proprietății fundamentale a materiei. Într-o bobină, *1*, alimentată cu curent continuu se introduce un miez de fier vertical, *2*, care iese din bobină (fig. 1, a). Se lasă să cadă, cu viteza w, în jurul miezului de fier, un inel de fier, *3*. Se constată că, după parcurgerea unei anumite distanțe, inelul este asvîrlit în sus cu viteza w' (fig. 1, b).

Curentul care trece prin bobină (curent inductor) produce în jurul acestuia un cîmp magnetic. În inelul *3*, în timpul deplasării în cîmpul magnetic al bobinei *1*, se induce un curent, care este de sens contrar curentului inductor. Ca urmare, *fluxul magnetic efect*, produs de curentul indus (din inelul *3*) *este de sens contrar fiuxului magnetic cauză*, produs de curentul inductor (din bobina *1*).

Efectul se împotrivește cauzei; materia se împotrivește modificării echilibrului energetic local.

Fenomenul inducției electromagnetice este guvernat de *legea lui Lenz:* „tensiunea indusă are un astfel de sens, încît, prin cîmpul magnetic căruia îi dă

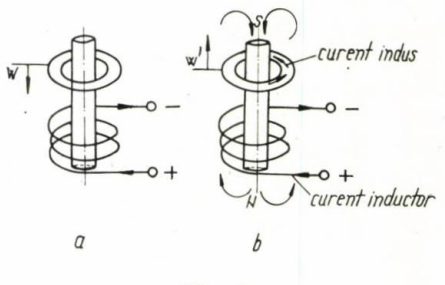


Fig. 1

naştere, curentul indus se opune variaţiei fluxului magnetic inductor." Legea lui Lenz este, deci, o formă particulară a *principiului reluctanţei.*

j. *Fenomenul de autoinducţie* reprezintă inducţia electromagnetică produsă într-un circuit datorită variaţiei curentului care circulă prin acel circuit. Curentul autoindus este de sens contrar curentului principal din spiră; el *se împotriveşte* variaţiei curentului principal. Fenomenul se observă la stabilirea sau la întreruperea curentului dintr-un circuit şi, în general, ori de cîte ori variază intensitatea curentului electric din circuit.

k. *Acumularea energiei.* La încălzirea unui corp material, creşte temperatura acestuia. Cantitatea de energie termică necesară atingerii temperaturii de topire, T_t, rezultă din relaţia:

$$\mathcal{E}_{th} = m \cdot c \cdot (T_t - T_0), \qquad (6)$$

în care T_0 este temperatura iniţială a corpului.

Se consideră acum un polimer cu temperatura T_t. Dacă în timpul răcirii, de la T_t la T_0, polimerul este tensionat, se produce ordonarea macromoleculelor lui. Polimerului în curs de răcire i s-a transferat o cantitate de energie mecanică $\mathcal{E}_m$. Această energie rămîne *încorporată* în corp (ea este reţinută) prin „îngheţarea" polimerului. A crescut deci *energia acumulată* în interiorul corpului; această energie se împotriveşte acţiunilor exterioare, care tind să determine dezordonarea macromoleculelor; a crescut împotrivirea.

La încălzirea în vederea topirii polimerului pretensionat, este necesară învingerea unei energii „rezistente":

$$\mathcal{E}'_{th} = \mathcal{E}_{th} + \mathcal{E}_m,$$

în care:

$$\mathcal{E}'_{th} = m \cdot c \left(T'_t - T_0\right).$$

Din cele ce preced rezultă:

$$T'_t = T_t + \frac{\mathcal{E}_m}{m \cdot c}. \qquad (7)$$

Deci, temperatura de topire — măsură a *împotrivirii* la schimbarea de stare — creşte cu mărirea densităţii de energie $\mathcal{E}_m/m$ acumulată în material.

l. *Transmiterea energiei termice.* Cantitatea de energie termică transmisă (transferată) de un corp 1, cu temperatura T_1, unui alt corp 2, cu temperatura $T_2 < T_1$, este:

$$\mathcal{E}_{th} = k \cdot A\,(T_1 - T_2), \qquad (8)$$

în care A este aria suprafeţei corpului 2 expusă fluxului termic provenit de la corpul *1*; k — coeficientul total de transfer termic. Cu creşterea temperaturii T_2 a corpului care se încălzeşte, scade fluxul de energie termică $\mathcal{E}_{th}/A$. Deci, efectul se împotriveşte cauzei. Prin înmagazinarea energiei termice se produce schimbarea continuă a echilibrului termic, ca manifestare a proprietăţii de împotrivire.

m. *Principiul lui Le Chatelier.* Acest principiu enunţat în legătură cu reacţiile chimice are mai multe formulări:

— „dacă condiţiile unui sistem, iniţial în echilibru, sînt schimbate, echilibrul se va deplasa în direcţia care va tinde să restabilească condiţiile originale, dacă este posibilă o astfel de deplasare", sau

— „cînd un sistem se transformă sub acţiunea unei cauze externe sau interne, în el apare o transformare suplimentară, care tinde să o slăbească pe prima", sau

— „cînd se exercită o constrîngere asupra unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează astfel, încît să diminueze constrîngerea".

Cu alte cuvinte, un sistem al cărui echilibru tinde să fie modificat se *împotriveşte* acestei modificări tinzînd să revină la starea iniţială.

Ca exemplu se consideră amestecul de NO_2 cu N_2O_4 în echilibru la temperatura camerei, T_0. La disocierea unei molecule de N_2O_4 în două molecule de NO_2,

$$N_2O_4 \rightarrow 2\,NO_2,$$

se absoarbe o cantitate de căldură, $\mathcal{E}_{th} = 63$ J/mol. Dacă amestecul este adus la o temperatură $T_1 > T_0$, echilibrul se schimbă astfel încît să se restabilească temperatura iniţială; aceasta înseamnă un consum de energie termică, corespunzător diferenţei de temperatură $T_1 - T_0$. Acest consum de energie termică se realizează în realitate prin descompunerea cîtorva molecule de N_2O_4.

Sinteza amoniacului din azot şi hidrogen este exotermă. Cu cît temperatura este mai coborîtă, cu atît randamentul în amoniac este mai mare (echilibrul se deplasează în sensul formării amoniacului). Odată cu sinteza fiecărei noi molecule de NH_3, însă, creşte temperatura amestecului şi, deci, randamentul în amoniac scade; scade, însă, şi viteza de creştere a temperaturii. Prin urmare, efectul (creşterea temperaturii) se opune cauzei (sinteza amoniacului), astfel încît randamentul reacţiei scade.

La procedeul industrial de obţinere continuă a amoniacului acesta este continuu evacuat din zona de reacţie şi, odată cu el, şi căldura de reacţie; în acest fel, printr-un consum suplimentar de energie, se menţine în timp randamentul reacţiei etc.

n. *Fenomenele de transport.* Analogia formală a tuturor fenomenelor de transport (metabolism biologic; transportul nervos şi transportul genetic; transferul de informaţii, circulaţia curenţilor marini, a norilor şi a cicloanelor; propagarea epidemiilor; transportul electricităţii; transferul termic; transferul de substanţă etc . . .) este determinată de faptul că fiecare dintre acestea reprezintă de fapt, un transfer de energie de un anumit tip. Tendinţa actuală de a îngloba într-o concepţie unitară toate fenomenele de transport este determinată tocmai de analogia lor formală (asemănarea structurală a ecuaţiilor care le descriu). Aceasta îşi are originea în dependenţa de proprietatea fundamentală a tuturor efectelor provenite din interacţiuni.

o. *Homeostaza organismelor vii* reprezintă tendinţa organismelor vii către stabilizarea diferitelor constante fiziologice (temperatura corpului, compoziţia sîngelui etc.) sau, în cazul unor modificări provocate din exterior, către restabilirea acestor constante. Organismele vii al căror echilibru fiziologic tinde să fie modificat se *împotrivesc* acestei modificari, tinzînd să revină la starea iniţială. Homeostaza este similară principiului lui Le Chatelier.

3. Expresia generalizată a reluctanței

În prezent, la o acțiune de natură dată asupra unui corp material, reluctanța acestuia se apreciază prin caracteristici fizice diferite, dependente de natura (electrică, magnetică, mecanică etc . . .) și de tipul (de acumulare, de transport sau de propagare a energiei) solicitării exterioare.

Uneori, deși acțiunile externe sînt diferite, caracteristicile care redau comportările se aseamănă. De exemplu:

— curba de magnetizare a fierului și curba de solicitare la întindere—compresiune se aseamănă; dacă, din punct de vedere mecanic, un corp din fier este deformat remanent, din punct de vedere magnetic este magnetizat remanent;

— la metale, la temperaturi nu prea joase, conductivitatea termică, λ, este proporțională cu conductivitatea electrică, λ_e (legea Wiedemann și Franz):

$$\lambda = K \cdot T \cdot \lambda_e,$$

în care K este factor de proporționalitate; T—temperatura în grade termodinamice;

— ecuațiile care descriu comportarea materialelor în cîmp electric și în cîmp magnetic au structură similară:

$$\overline{D} = \varepsilon \cdot \overline{E} \quad \text{— în cîmp electric,}$$

$$\overline{B} = \mu \cdot \overline{H} \quad \text{— în cîmp magnetic,}$$

în care $\overline{D}$ este inducția electrică; $\overline{E}$ — vectorul cîmp electric; $\overline{B}$ — inducția magnetică; $\overline{H}$ — vectorul cîmp magnetic; ε — constanta dielectrică și μ — permeabilitatea magnetică.

Faptul că acțiuni externe de o anumită natură pot determina efecte de altă natură decît cea a acțiunii vin în sprijinul ideei proprietății fundamentale — unice, de reluctanță. Așa sînt, de exemplu, *efectul piezoelectric* (polarizarea electrică a unor substanțe cristaline în urma deformării mecanice a acestora), *efectul piroelectric* (polarizarea electrică determinată de variația temperaturii corpului), *efectul magnetostrictiv* (deformarea unui corp prin aplicarea unui cîmp magnetic), precum și efectele termoelectrice, termomagnetice, galvanomagnetice etc.

Se notează cu $\mathfrak{R}$ — *reluctanța* sau proprietatea de împotrivire. Pe baza celor analizate *se propune* următoarea expresie generală pentru reluctanță:

$$\mathfrak{R} = -k \cdot \frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}e}, \tag{9}$$

unde k este o constantă dependentă de natura solicitării exterioare. Semnul minus arată că energia de acțiune și reluctanța (împotrivirea) acționează în sensuri contrare.

Deci, $\mathfrak{R}$ este proporțională cu variația energiei, $\mathfrak{E}$ (care acționează asupra corpului), în raport cu efectul obținut, e.

Proprietatea fundamentală se exprimă în prezent în funcție de natura acțiunii exterioare. Ca urmare, ea ni se prezintă în forme particulare.

Constanta k cuprinde, pentru fiecare tip de solicitare exterioară, caracteristica fizică corespunzătoare naturii solicitării. De exemplu:

— în cazul acțiunii gravitației, $k = -1/g$, iar $e = h$;

— în cazul acumulării energiei termice, $k = -1/c_p$, iar $e = T$. Dacă prin solicitarea cu energia $\mathfrak{E}$ se obțin n efecte diferite, atunci relația (9) se poate scrie sub forma:

$$\mathfrak{R} = -\sum_{i=1}^{n} k_i \frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}e_i}, \tag{10}$$

în care:

$$\mathfrak{E} = \sum_{i=1}^{n} \mathfrak{E}_i \quad \text{și} \quad \mathrm{d}\mathfrak{E}/de_i = \mathrm{d}\mathfrak{E}_i/\mathrm{d}e_i.$$

Cu notația:

$$\mathfrak{R}_i = -k_i \cdot \frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}_i}{\mathrm{d}e_i},$$

rezultă că:

$$\mathfrak{R} = \sum_{i=1}^{n} \mathfrak{R}_i \tag{11}$$

sau:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\mathfrak{R}_i}{\mathfrak{R}} = 1{,}0. \tag{12}$$

Deci, în cazul mai multor efecte, suma participațiilor împotrivirilor corespunzătoare este egală cu unitatea.

4. Concluzii

1. Materia în oricare din formele ei de existență se împotrivește schimbării stării sale de echilibru energetic temporar.

Reluctanța sau proprietatea de împotrivire este o proprietate fundamentală a materiei.

2. Din expresia generală (9), propusă pentru reluctanță, rezultă că aceasta este proporțională cu variația energiei în raport cu efectul obținut. Se poate deci conchide că analiza interacțiunilor trebuie efectuată cu utilizarea conceptului de energie.

3. S-a constatat că *natura acțiunii exterioare determină natura comportării* corpurilor materiale (mecanică, electrică, chimică, termică, magnetică . . .); compoziția și structura corpului material determină *natura răspunsului* acestuia la acțiunea exterioară; starea de agregare a materialului corpului determină *nivelul împotrivirii* acestuia.

4. Proprietatea fundamentală are caracterul unei proprietăți absolute, pe cînd formele particulare prin care apreciem în prezent împotrivirea materiei la diferitele acțiuni exterioare au caracterul unor „proprietăți relative".

5. Utilizarea proprietății fundamentale în exprimarea diferitelor interacțiuni va permite, în viitor, reprezentarea într-o formă restrînsă, unică, a interacțiunilor, indiferent de natura acestora.

Bibliografie

1. HALLIDAY, D., RESNICK, R., „Fizică," I+ II, John Wiley & Sons. Inc., New-York, 1966.
2. PAULING, L. „Chemie generală", W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1970.
3. NENIȚESCU, D. C., „Chimie generală", Ed. tehnică, București, 1963.
4. PARKUS, H., „Magneto — Thermoelasticity", Course held at CISM — Udine, Springer Verlag, Wien, 1972.
5. CIȘMAN, A., „Fizică generală", II. Ed. tehnică, București, 1957.

Intrat în redacție: 20. IV. 1983

DAN ANTOHI
IOAN SĂNDULESCU
LIANA TELEAȘE
JUSTIN HERȘCOVICI
EMILIAN ANGELESCU

Codimerizarea catalitică selectivă a etenei—propenei

I. Evaluări termodinamice

C.Z. 66.095.26: 678.742.2—13

Se prezintă analiza termodinamică a reacției de codimerizare etenă-propenă, considerîndu-se că produsele principale de reacție sînt pentenele izomere. Sînt corelate principalele mărimi termodinamice în scopul stabilirii limitărilor procesului și a condițiilor de reacție optime.

The paper deals with the evaluation of thermodynamic constants in the ethylene-propylene codimerization reaction, when the primary reaction products are penthenes. A general correlation of all involved thermodynamic parameters is made, in order to establish the optimal reaction conditions.

Представлен термодинамический анализ реакции кодимеризации этилена с пропиленом считая, что главные продукты реакции это изомерные пентены. Коррелируются главные термодинамические величины с целью установить ограничения процесса и оптимальные условия реакции.

Aplicarea procesului de codimerizare a etenei cu propena permite obținerea de amilene, ca o nouă direcție pentru lărgirea bazei de materii prime în fabricarea izoprenului și a elastomerilor de sinteză. Cantități mari de etenă și propenă sînt asigurate aproape în exclusivitate prin piroliză; în ultimul timp au fost, însă, elaborate noi procese pentru obținerea etenei și propenei din surse nepetroliere, din biomasă, prin conversia catalitică a metanolului sau prin sinteză Fischer-Tropsch selectivă [1—4].

Codimerizarea etenei cu propena se poate realiza fie în prezența sistemelor catalitice tip complecși organo-metalici, care operează la temperaturi coborîte și la presiune atmosferică [5—7], fie în prezența catalizatorilor tip oxid de nichel sau cobalt pe suport, la temperaturi și presiuni medii (120—130°C; 6—12 atm) [8—10].

În lucrare s-a efectuat analiza termodinamică a procesului de codimerizare etenă-propenă în scopul stabilirii limitelor inerente procesului și al orientării planificării experimentale spre un domeniu al parametrilor de stare favorabil.

Stabilirea modelului termodinamic și interpretarea rezultatelor

Într-un amestec de etenă și propenă, direcția principală de reacție, cea de codimerizare, interferă cu reacții secundare de omodimerizare a monomerilor, de oligomerizare a monomerilor sau a produselor de codimerizare și omodimerizare, precum și cu reacții de izomerizare a tuturor produselor. În cazul în care procesul decurge la temperaturi mai mari de 200°C se pot produce și reacții de scindare de catenă.

Deși reacțiile de izomerizare în condițiile experimentale pot fi mult mai departe de echilibru decît reacția principală, în lipsa unor date certe, s-au luat în considerare toate structurile izomere posibile.

Se poate considera într-un mod simplificat că procesul evoluează cu formarea compușilor indicați în figura 1.

S-au calculat mărimile termodinamice ale reacțiilor individuale, valorile obținute fiind trecute în tabelul 1. Din valorile ridicate ale constantelor de echilibru se poate aprecia că obținerea unor conversii mari pentru aceste reacții, este asociată temperaturilor de reacție scăzute.

În ceea ce privește scopul urmărit, codimerizarea, este convenabil să se considere următoarea schemă globală de reacție ca bază a modelului termodinamic:

$$E + P \rightleftarrows (EE)^{(i)} + (EP)^{(j)} + (PP)^{(k)}$$

în care s-au notat: E-etenă, P-propenă, (EE)-butene, $i = 1—4$; (EP)-pentene; $j = 1—6$; (PP)-hexene; $k = 1—17$.

Pentru ușurarea calculului și în scopul reducerii numărului de date termodinamice necesare, s-a recurs la aproximația stării gazoase ideale.

În această aproximație se demonstrează că fracțiile molare la echilibru ale componentelor sistemului:

$$K_{YZ} = \sum \exp\left[-\frac{G^0_{YZ}(T,p) - G^0_Y(T,p) - G^0_Z(T,p)}{RT} \right] \quad (1)$$

Chim. DAN ANTOHI Întreprinderea „Metrom" — Brașov.
Dr. chim. IOAN SĂNDULESCU și prof. dr. chim. EMILIAN ANGELESCU Institutul politehnic-București. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. LIANA TELEAȘE, Centrala industrială de rafinării și petrochimie-Ploiești.

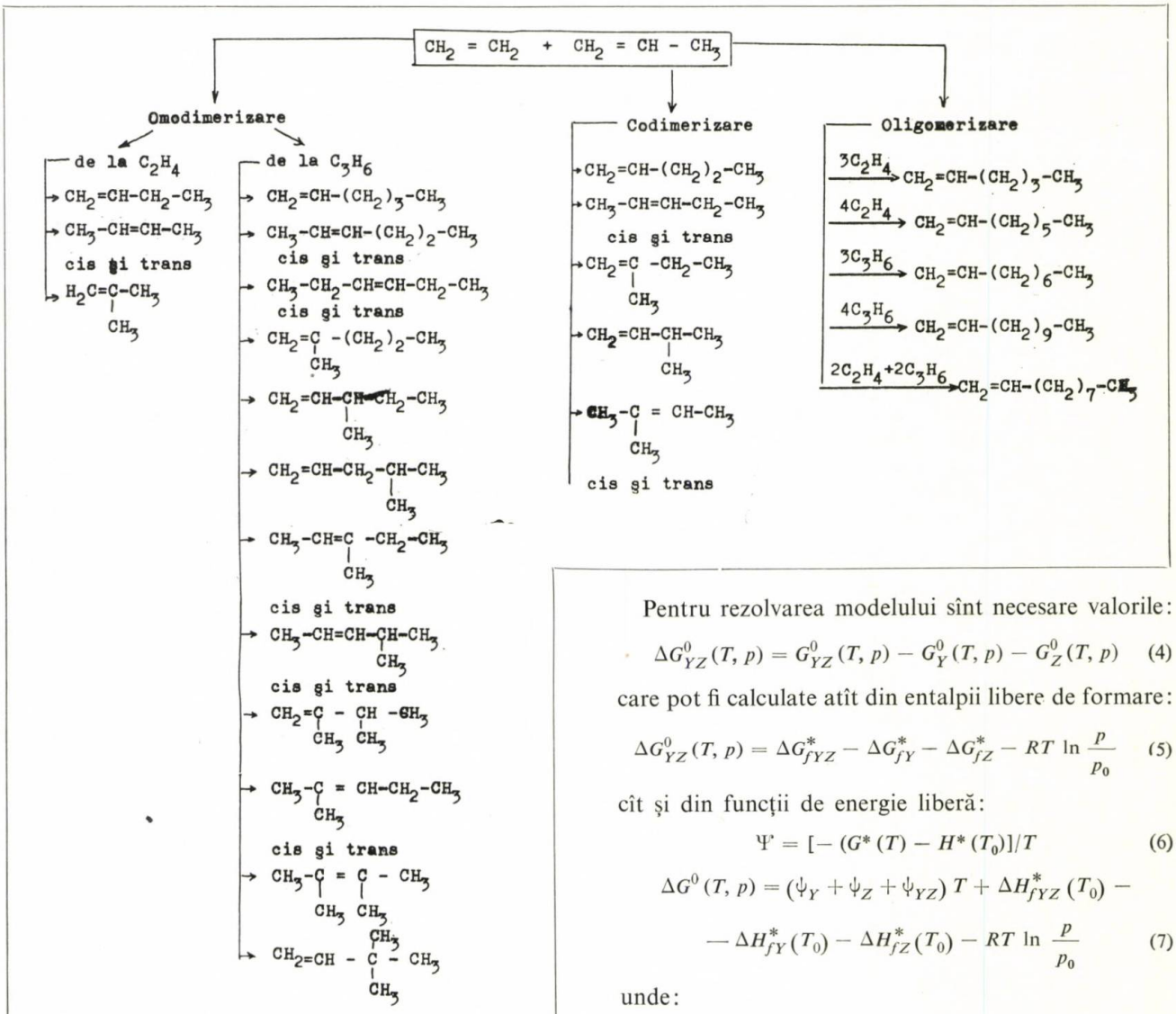


Fig. 1. Principalele produse de reacție rezultate în codimerizarea etenă—propenă.

($G^0(T, p)$ = standard de concentrație)

unde cu Y și Z s-au notat E (etenă) și, respectiv, P (propenă);

K_{EE}, K_{EP}, K_{PP}, reprezentînd suma constantelor de echilibru ale reacțiilor de formare a fiecărei clase de dimeri, satisfac ecuațiile:

$$g_1 = x_E + 2K_{EE}x_E^2 + (1-q)K_{EP}x_E x_P - 2qK_{PP}x^2 - qx_P = 0 \quad (2)$$

$$g_2 = x_E + K_{EE}x_E^2 + K_{EP}x_E x_P + K_{PP}x_P^2 + x_P - 1 = 0$$

în care q este raportul molar etenă/propenă în amestecul inițial de monomeri.

Efectul termic izoterm—izobar per mol de amestec la echilibru va fi:

$$\Delta H = RT^2\left[x_{EE}^e \frac{\partial \ln K_{EE}}{\partial T} + x_{EP}^e \frac{\partial \ln K_{EP}}{\delta T} + x_{PP}^e \frac{\partial \ln K_{PP}}{\partial T}\right] \quad (3)$$

Pentru rezolvarea modelului sînt necesare valorile:

$$\Delta G_{YZ}^0(T, p) = G_{YZ}^0(T, p) - G_Y^0(T, p) - G_Z^0(T, p) \quad (4)$$

care pot fi calculate atît din entalpii libere de formare:

$$\Delta G_{YZ}^0(T, p) = \Delta G_{fYZ}^* - \Delta G_{fY}^* - \Delta G_{fZ}^* - RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (5)$$

cît și din funcții de energie liberă:

$$\Psi = [-(G^*(T) - H^*(T_0)]/T \quad (6)$$

$$\Delta G^0(T, p) = (\psi_Y + \psi_Z + \psi_{YZ})T + \Delta H_{fYZ}^*(T_0) - \Delta H_{fY}^*(T_0) - \Delta H_{fZ}^*(T_0) - RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (7)$$

unde:

p_0 este presiunea standard;

T_0 — temperatura standard.

În ambele cazuri, pornind de la valorile tabelate în funcție de temperatură, se pot calcula sumele:

$$K_{YZ}^*(T) = \sum \exp\left[-\frac{G_{YZ}^*(T)}{RT}\right] \quad (8)$$

Pentru a putea rezolva modelul în orice punct de temperatură, se utilizează aproximarea prin polinoame de interpolare Newton de speța I:

$$\ln K_{YZ}^*(T) = R_{YZ}^{(m)}(T) \quad (9)$$

În acest fel se vor putea estima în orice punct (T, p):

$$K_{YZ}(T, p) = \frac{p}{p_0} \exp\left[R_{YZ}^{(m)}(T)\right] \quad (10)$$

$$\frac{\partial \ln K_{YZ}(T, p)}{\partial T} = \frac{d\left[R_{YZ}^{(m)}(T)\right]}{dT} \quad (11)$$

Pentru rezolvarea numerică s-a recurs la algoritmul Newton, deoarece sistemul de ecuații (2) nu admite soluție analitică.

Tabelul 1

Nr. crt.	Reacția	ΔH^0_r, kcal/mol	ΔS^0_r, cal/mol. K	ΔG^0_r, kcal/mol	K^0_P
1	2 Et ⟶ 1-B	−25,03	−31,86	−15,52	$2{,}31 \cdot 10^{11}$
2	2 Et ⟶ 2-B-*cis*	−26,67	−33,00	−16,82	$2{,}18 \cdot 10^{11}$
3	2 Et ⟶ 2-B-*trans*	−27,67	−34,04	−17,51	$7{,}01 \cdot 10^{12}$
4	Et + Pr ⟶ 1-P	−22,38	−33,70	−12,34	$1{,}21 \cdot 10^{9}$
5	Et + Pr ⟶ 2-P-*cis*	−24,09	−33,59	−14,09	$2{,}35 \cdot 10^{10}$
6	Et + Pr ⟶ 2-P-*trans*	−24,97	−34,99	−14,56	$2{,}62 \cdot 10^{10}$
7	Et + Pr ⟶ 2-M-1-B	−26,06	−35,20	−15,59	$2{,}98 \cdot 10^{12}$
8	Et + Pr ⟶ 3-M-1-B	−24,30	−36,65	−13,40	$7{,}22 \cdot 10^{9}$
9	Et + Pr ⟶ 2-M-2-B	−26,06	−35,43	−17,01	$3{,}28 \cdot 10^{12}$
10	2 Pr ⟶ 1-H	−19,72	−35,87	− 9,08	$4{,}78 \cdot 10^{6}$
11	2 Pr ⟶ 2-H-*cis*	−22,27	−35,43	−11,76	$4{,}58 \cdot 10^{8}$
12	2 Pr ⟶ 2-H-*trans*	−22,64	−36,83	−11,72	$4{,}22 \cdot 10^{8}$
13	2 Pr ⟶ 3-H-*cis*	−21,14	−37,07	−10,14	$2{,}89 \cdot 10^{7}$
14	2 Pr ⟶ 3-H-*trans*	−22,77	−38,21	−11,43	$2{,}58 \cdot 10^{8}$
15	2 Pr ⟶ 2-M-1-P	−22,25	−36,46	−11,53	$2{,}22 \cdot 10^{8}$
16	2 Pr ⟶ 3-M-1-P	−20,52	−37,74	− 9,32	$7{,}60 \cdot 10^{6}$
17	2 Pr ⟶ 4-M-1-P	−20,30	−39,91	− 8,46	$1{,}69 \cdot 10^{6}$
18	2 Pr ⟶ 2-M-2-P	−24,04	−37,35	−12,96	$3{,}49 \cdot 10^{9}$
19	2 Pr ⟶ 3-M-2-P-*cis*	−23,56	−37,35	−12,48	$1{,}53 \cdot 10^{9}$
20	2 Pr ⟶ 3-M-2-P-*trans*	−23,78	−36,54	−12,94	$3{,}34 \cdot 10^{9}$
21	2 Pr ⟶ 4-M-2-P-*cis*	−21,79	−38,57	−10,35	$4{,}50 \cdot 10^{7}$
22	2 Pr ⟶ 4-M-2-P-*trans*	−22,75	−39,78	−10,95	$1{,}15 \cdot 10^{8}$
23	2 Pr ⟶ 2-E-1-B	−22,08	−37,79	−10,87	$9{,}99 \cdot 10^{7}$
24	2 Pr ⟶ 2,3-DM-1-B	−23,08	−40,41	−11,09	$1{,}48 \cdot 10^{8}$
25	2 Pr ⟶ 3,3-DM-2-B	−20,07	−45,54	−61,52	$6{,}29 \cdot 10^{4}$
26	2 Pr ⟶ 2,3-DM-2-B	−23,91	−40,65	−11,85	$1{,}08 \cdot 10^{9}$
27	4 Et ⟶ 1-Octena	−90,22	−99,20	−40,25	$3{,}02 \cdot 10^{29}$
28	3 P ⟶ 1-Nonena	−42,45	−65,10	−28,05	$3{,}85 \cdot 10^{20}$

Explicitînd din g_1 pe $x_P(x_E)$, problema se reduce la rezolvarea ecuației:

$$f(x)_E = g_2[x_E,\ x_P(x_E)] \tag{12}$$

Prin urmare, rezultă în mod evident:

$$f'(x_E) = \frac{\partial g_2}{\partial x_E} + \frac{\partial g_2}{\partial x_P} \cdot \frac{\partial x_P(x_E)}{\partial x_E} \tag{13}$$

Ecuația (12) se va rezolva prin șirul de iterații:

$$x_E^{(n+1)} = \frac{x_E^{(n)} - f\left(x_E^{(n)}\right)}{f'\left(x_E^{(n)}\right)} \tag{14}$$

Problema aproximației inițiale se rezolvă considerînd în ecuația g_1, $x_E/x_P = q$ și explicitînd astfel pe $x_E^{(0)}$.

În scopul precizării compoziției q din punctul de vedere al selectivității în codimer, s-au calculat curbele de izoselectivitate $S(T, P, q)$.

Din definiția selectivității la codimer:

$$S_{EP} = \frac{x^e_{EP}}{\left(x^e_{EE} + x^e_{EP} + x^e_{PP}\right)} \tag{15}$$

ținînd seamă de (1) se explicitează:

$$\left[\frac{1}{s_{EP}} - 1\right]\frac{K_{EP}}{2K_{EE}} \pm \sqrt{\left\{\left[\frac{1}{s_{EP}} - 1\right]\frac{K_{EP}}{2K_{EE}}\right\}^2 - \frac{K_{PP}}{K_{EE}}} = \left(\frac{x_E}{x_P}\right)_{1,2} \tag{16}$$

Pentru ca rădăcinile să fie reale, se impune ca:

$$s_{EP} \leqslant \frac{1}{1 + 2\dfrac{\sqrt{K_{EE}\,K_{PP}}}{K_{EP}}} = s^{\text{maxim}}_{EP} \tag{17}$$

Tabelul 2

VARIAȚIA $\ln K_{EE}$, $\ln K_{EP}$ ȘI $\ln K_{PP}$ CU TEMPERATURA

Temp. K	$\ln K_{EE}$	$\ln K_{EP}$	$\ln K_{PP}$
300	31,42	28,54	22,76
400	19,39	17,10	12,90
500	12,27	10,32	7,058
600	7,557	5,862	3,227
700	4,224	2,726	0,5310
800	1,739	0,4104	−1,456

Tabelul 3

VARIAȚIA SELECTIVITĂȚII CU TEMPERATURA

Temp., °C	s_{EP}^{max}	$s_{i\text{-}EP}^{max}$	$q(s_{EP}^{max})$
150	0,5450	0,5016	0,9984
200	0,5082	0,4528	0,9930
250	0,4788	0,4120	0,9774
300	0,4552	0,3780	0,9423
350	0,4362	0,3497	0,8770
400	0,4213	0,3264	0,7764

Tabelul 4

MODEL TERMODINAMIC AL CODIMERIZĂRII ETENĂ-PROPENA. APROXIMAȚIE FIZICĂ: ECHILIBRU IZOTERM-IZOBAR ÎN GAZE IDEALE. METODA NUMERICĂ DE REZOLVARE A MODELULUI: ALGORITMUL NEWTON

Temp.	ΔH, kcal	Fracții molare la echilibru termodinamic				
		etenă	propenă	butene	pentene	hexene
423	−26,47	0,0000	0,0016	0,2275	0,5439	0,2267
433	−26,38	0,0001	0,0023	0,2315	0,5356	0,2304
443	−26,28	0,0001	0,0031	0,2353	0,5274	0,2338
453	−26,19	0,0002	0,0042	0,2389	0,5195	0,2369
463	−26,09	0,0003	0,0056	0,2424	0,5118	0,2397
473	−25,99	0,0004	0,0074	0,2456	0,5041	0,2421
483	−25,89	0,0006	0,0096	0,2487	0,4966	0,2442
493	−25,78	0,0008	0,0123	0,2516	0,4891	0,2459
503	−25,66	0,0011	0,0156	0,2544	0,4815	0,2471
513	−25,52	0,0015	0,0195	0,2569	0,4739	0,2479
523	−25,38	0,0020	0,0242	0,2593	0,4661	0,2481
533	−25,21	0,0026	0,0298	0,2614	0,4582	0,2478
543	−25,01	0,0034	0,0362	0,2633	0,4500	0,2469
553	−24,79	0,0043	0,0438	0,2650	0,4415	0,2453
563	−24,54	0,0054	0,0524	0,2664	0,4326	0,2429
573	−24,24	0,0067	0,0622	0,2676	0,4234	0,2399
583	−23,91	0,0083	0,0732	0,2685	0,4137	0,2360
593	−23,53	0,0103	0,0856	0,2690	0,4035	0,2314
603	−23,10	0,0125	0,0992	0,2693	0,3928	0,2259
613	−22,63	0,0152	0,1142	0,2691	0,3816	0,2196
623	−22,10	0,0182	0,1305	0,2687	0,3698	0,2125
633	−21,53	0,0218	0,1479	0,2678	0,3576	0,2047
643	−20,90	0,0258	0,1665	0,2665	0,3447	0,1962
653	−20,24	0,0304	0,1861	0,2648	0,3315	0,1870
663	−19,54	0,0356	0,2064	0,2626	0,3177	0,1773
673	−18,80	0,0415	0,2274	0,2601	0,3036	0,1671

Observație: S-au luat în considerare toți izomerii posibili. Compoziția sistemului raport molar etenă/propenă 1/1. Presiune 1,00 atm. Interval de temperatură 423—673 K

Introducînd valorile (x_E/x_P) în ecuație g_1, se calculează valorile $q_{1,2}(s_{EP}, T, p)$, precum și $q(s_{EP}^{maxim}, T, p)$.

Pentru calculul curbelor selectivității la izopentene $s_{i-EP}(q, T, p)$, este util să se introducă raportul:

$$r = \frac{1}{K_{EP}} \sum \exp\left[-\frac{\Delta G^0_{i-EP}(T, p)}{RT}\right] \qquad (18)$$

însumarea făcîndu-se pentru cele trei metilbutene, încît:

$$s_{i-EP} = r s_{EP} \qquad (19)$$

Astfel, aproximînd pe r printr-un polinom de interpolare, se vor putea calcula selectivitățile $s_{i-EP}(q, T, p)$ și $s_{i-EP}^{max}(T, p)$, precum și compozițiile $q(s_{i-EP}^{max})$.

La efectuarea calculelor s-au utilizat valorile entalpiilor libere de formare $\Delta G_f^*(T)$ date de Stull și Westrum [11], pe baza cărora s-a alcătuit tabelul 2.

În tabelul 3 au fost trecute valorile s_{EP}^{max}, s_{i-EP}^{max} și $q(s_{EP}^{max})$ pentru intervalul 150—400°C și presiunea de 1 atm.

Curbele $s_{i-EP}(T, q)$ calculate sînt redate în figura 2.

Se observă că atît selectivitatea la pentene, cît și cea la metilbutene sînt funcții descrescătoare de temperatură, s_{i-EP} scăzînd mai rapid decît s_{EP}. Se remarcă, de asemenea, că valorile maxime ale selectivității la codimer rezultă pentru compoziții $q = 0{,}78-1{,}0$, existînd tendința de scădere a raportului $q(s_{EP}^{max})$ la creșterea temperaturii.

Pentru estimarea conversiilor la echilibru este necesară rezolvarea sistemului de ecuații (2). Rezultatele obținute pe domeniul $T = 150-400$°C, la $p = 1$ atm și $q = 1/1$ sînt prezentate în tabelul 4.

Pe baza valorilor calculate, se observă că gradul de transformare a monomerilor scade puternic cu creșterea temperaturii, simultan cu randamentul în codimer.

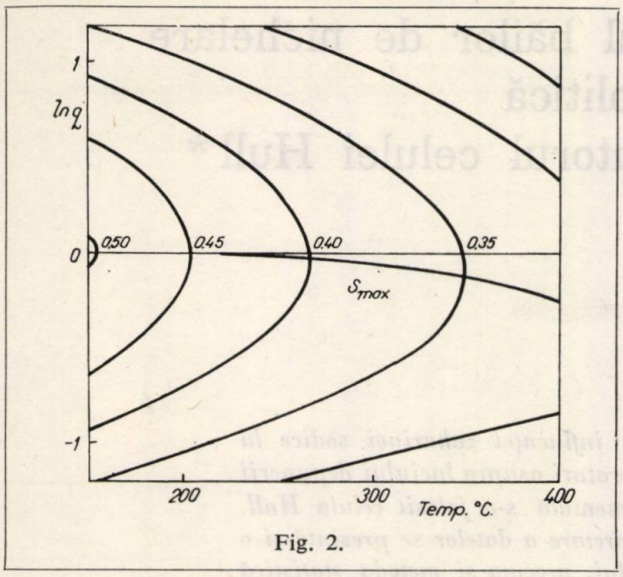


Fig. 2.

Randamentele în omodimeri variază nemonoton cu temperatura, prezentînd, maxime şi anume pentru butene în jur de 340°C, iar pentru hexene în jur de 240°C.

La creşterea raportului q, maximum în butene se deplasează spre temperaturi mai mici, pe cînd cel în hexene, spre temperaturi mai mari.

Randamentul în codimer este maxim pentru $q = 1$ chiar la temperaturi de peste 300°C, pentru care selectivitatea la pentene este maximă la rapoarte q mai mici.

În privinţa efectului termic, acesta scade monoton cu temperatura, în special datorită scăderii gradului de transformare, iar ordinul său de mărime este de —20 pînă la —25 kcal/mol amestec la echilibru.

În concluzie, modelul prezentat se poate folosi cu uşurinţă în analiza termodinamică a unor procese ca cel de codimerizare etenă — propenă, procese cu caracter complex, în care intervin mai multe reacţii cu grad avansat de cuplare.

Bibliografie

1. CHANG, C. D. şi GROVER, S. S., Brevet S.U.A. nr. 4058576, 1977.
2. CHANG, C. D. şi SILVESTRI, A. J., J. Catalysis 47, nr. 2, 1977, p. 249
3. LEE WOOYOUNG, YURCHAK, S., DAVIDUK, N. şi MAZIUK, J. Paper presented at the 1980 NPRA Annual Meeting-March. New Orleans A. M. 80—41, 1980.
4. MEISEL, S. L., Mc. CULLOUGH, J. P., LECHTHALER, C. H. şi WEISZ, P. B., Chem. Technol. 6, 1976, p. 86.
5. FELDBLIUM, V. Sh., Proceedings of the Fourth International Congress of catalysis, Moscova, 1968.
6. ABASOVA, S. G., LESCHCEVA, A. T., MUSHINA, E. A. şi FELDBLIUM, V. SH. Izv. Akad. Nauk. S.S S R. Ser. Khim. 3 1972, p. 644.
7. ANGELESCU, EM., ANGELESCU A. şi NICOLESCU, I. V. Rev. Chimie 30, nr. 6, 1979, p. 523.
8. SCHULTZ, R. G., J. Catalysis 7, 1967, p. 286.
9. * * * Brevet Japonia 7530043—6, 1975.
10. * * * Brevet S.U.A. nr. 3959400, 1976.
11. STULL, D., WESTRUM, E. şi SINKE, G. „The Chemical Termodinamics of Organic Compounds", J. Willey, 1969.

Intrat în redacţie: 28.IX.1982

recenzii

L. FARKAS, F. KALLAY, M. GABOR, H. WAGNER (editori): Flavanoids and Bioflavanoids — 1981. **Flavanoide şi bioflavanoide** — 1981. Akademiai Kiado, Budapesta, 1982, 534 pag.

Volumul Flavanoide şi bioflavanoide — 1981, editat sub îngrijirea unor reputaţi oameni de ştiinţă din R. P. Ungară, reprezintă înmănuncherea, într-un ansamblu riguros gîndit, a celor 50 de lucrări prezentate la cel de-al VI-lea Congres de bioflavanoide.

Derivaţii de flavonă sau cu structuri asemănătoare flavonei, cum sînt izoflavona, cromona, cumarina şi cumarona, izolaţi din plante, poartă denumirea generală de bioflavanoide.

Aceste substanţe şi-au găsit multiple aplicaţii în biologie şi medicină. Multe bioflavanoide sînt utilizate astăzi cu succes ca medicamente antiasmatice, antialergice, pentru protejarea aparatelor circulator şi excretor, sau pentru stimularea regenerării ţesutului hepatic. Descoperirea unor noi produse naturale, realizarea în laboratoare a unor sinteze complicate au determinat o lărgire considerabilă a domeniului de cercetare a bioflavanoidelor.

În primele zece lucrări ale volumului recenzat, sînt prezentaţi compuşi derivaţi de la cromonă, între care atrag atenţia heterociclul tetrazolic legat de restul de cromonă în poziţia 2 şi un oxazol, rezultat din reacţia cromonei cu hidroxilamina.

În continuare, prezintă interes studiul efectuat de către T. Patonay, Gy. Litkei şi R. Bognar, privitor la comportarea alchil- şi arilsulfoniloxiflavanonelor, în prezenţa agenţilor nucleofili tari şi slabi, cînd are loc şi o îngustare a ciclului piranic la aurone.

De asemenea, se prezintă un număr de lucrări care se ocupă cu transformările flavanonelor în flavone şi viceversa. Cel ce se preocupă de chimia taninilor găseşte în lucrarea semnată de către D. G. Roux şi D. Ferreira aspecte stereochimice noi legate de sinteza biomimetică a triflavanoidelor angulare.

Un alt număr de lucrări se referă la sintezele unor bioflavanoide naturale. Astfel se descrie sinteza totală a 6-clorgenistei, izosphoronului, tachrosinei, tephrodinei, polistachinei, multijuginolului etc.

În natură, biflavanoidele sînt asociate cu zaharurile, prin legături glicozidice. Reproducerea acestor legături glicozidice şi pe cale sintetică reprezintă elemente deosebit de interesante în chimia flavonelor.

În acest sens, se remarcă lucrările comunicate de către B. Vernes, H. Wagner şi A. Liptak, I. Roess-Maurer, H. Wagner.

Elucidarea structurilor chimice ale unor noi bioflavanoide continuă să preocupe un mare număr de chimişti.

În ultimul, timp, laboratoarele din R.P.U. şi R.F.G. au stabilit structurile chimice pentru două noi bioflavanoide: (+) Silymonin şi (−) Silandin. În cazul (+) Silymoninului se remarcă apariţia, pentru prima dată la o bioflavanoidă, a unui sistem policiclic cu punţi de atomi de carbon, legat de poziţia 2 a dihidrocromonei.

Un alt domeniu de cercetare, în cazul produselor naturale, îl constituie înţelegerea şi explicarea formării acestora în mediul natural respectiv. Din această cauză, o parte din lucrările comunicate la cel de-al VI-lea Congres de bioflavanoide, s-a referit la căile prin care plantele sintetizează derivaţii de flavanonă şi flavonă, prin reacţii enzimatice complicate, în care intervin aminoacizi, acizi nesaturaţi şi polizaharide.

Specialistul farmacolog are posibilitatea de a întîlni un amplu referat de literatură privitor la aplicaţiile farmacologice ale bioflavanoidelor.

De altfel, toate lucrările recenzate sînt însoţite de citate de literatură de specialitate, ele constituind şi sub acest aspect un îndreptar preţios pentru cel ce se interesează de chimia bioflavonoidelor.

Toate comunicările susţinute la cel de-al VI-lea Congres de bioflavanoide au fost prezentate la un înalt nivel ştiinţific, atît prin problematica abordată, cît şi prin variatele metode fizice de analiză utilizate de către cercetători (spectrometrie în IR, UV, rezonanţă magnetică de proton şi de 13C, spectrometrie de masă etc).

Interesînd în egală măsură atît pe cercetătorii din domeniul chimiei organice, cît şi pe farmacişti şi biochimişti, volumul recenzat se înscrie pe linia modernă a cercetării produselor naturale, cu neaşteptate şi utile aplicaţii în apărarea sănătăţii oamenilor.

F. IORDACHE

ŞTEFAN IVĂŞCAN
GHEORGHE GUTT
SONIA GUTT
MIHAI GRĂMATICU
MARIA APOSTOLESCU

Studiul băilor de nichelare electrolitică cu ajutorul celulei Hull *

C.Z. 669.248

Sînt prezentate rezultatele studiului influenţei zaharinei sodice la diverse concentraţii şi la diverse temperaturi asupra luciului depunerii galvanice de nichel. Ca baie experimentală s-a folosit celula Hull. În scopul măririi preciziei de interpretare a datelor se prezintă şi o metodă nouă de determinare a luciului, precum şi metoda statistică de interpretare a datelor experimentale.

The paper presents the results of the research on the influence of saccharine on the glitter of galvanic nichel deposits under certain conditions of concentration and heat. As experimental bath the Hull cell was used. In order to get a higher accuracy in the data interpretation, a new method of determining the glitter as well as the statistics method of interpreting experimental data are presented.

Излагаются результаты изучения влияния содного сахарина в различных концентрациях и при разных температурах на блеск гальванического отложения никеля. В качестве экспериментальной ванны использовалась ячейка Хулл. С целью увеличения точности интерпретирования данных предлагается новый метод определения блеска, а также статистический метод интерпретирования экспериментальных данных.

Celula Hull reprezintă un instrument util în cercetarea parametrilor care influenţează luciul depunerilor galvanice de nichel [1, 5]. În principiu, celula Hull reprezintă o cuvă cu dimensiuni standardizate (fig. 1), la care aşezarea înclinată a catodului permite dispersii variabile ale curentului de-a lungul lui, care sînt în strînsă corelare cu luciu. Datorită volumului mic de soluţie (250 ml), celula Hull permite, de asemenea, determinări în diverse condiţii de concentraţii ale electrolitului, ca şi ale agentului de luciu folosit. În urma numeroaselor determinări, s-a putut stabili o relaţie care exprimă dependenţa dintre suprafaţa lucioasă a depozitului galvanic, exprimată prin lungimea lucioasă a catodului (se consideră variaţia luciului constantă pe înălţimea catodului), intensitatea de curent aplicată celulei şi densitatea de curent care trebuie aplicată piesei într-o baie industrială, în vederea obţinerii aceluiaşi grad de luciu ca al catodului din celula Hull. Aceste dependenţe sînt exprimate prin relaţia:

$$i = I(5{,}1019 - 5{,}240 \log L) \qquad (1)$$

unde:

i este densitatea de curent care trebuie aplicată băii industriale, A/dm²;
I — intensitatea de curent aplicată celulei Hull, A;
L — lungimea lucioasă din suprafaţa catodului, cm.

În vederea micşorării volumului de calcul, această relaţie se găseşte sub formă de tabele sau sub formă de reprezentări grafice. În figura 2 este redată expresia grafică a relaţiei (1) pentru $I_{max} = 0{,}5$ A şi $i_{max} = 2{,}5$ A/dm²; reprezentarea grafică se face pînă la densităţi de maximum 10 A/dm², cu un pas de 0,1 A. Determinarea densităţii optime de curent se rezumă

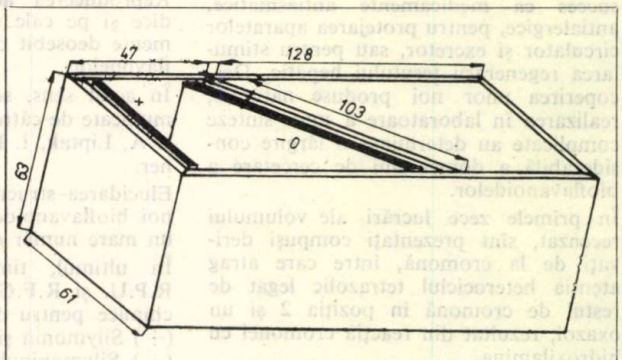


Fig. 1. Celula Hull.

* Lucrare comunicată la cel de-al II-lea Congres naţional de chimie, Bucureşti, 1981.

Prof. dr. ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN şi dr. ing. MARIA APOSTOLESCU, Institutul politehnic—Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. GHEORGHE GUTT, ing. SONIA GUTT şi ing. MIHAI GRĂMATICU, Institutul de învăţămînt superior — Suceava.

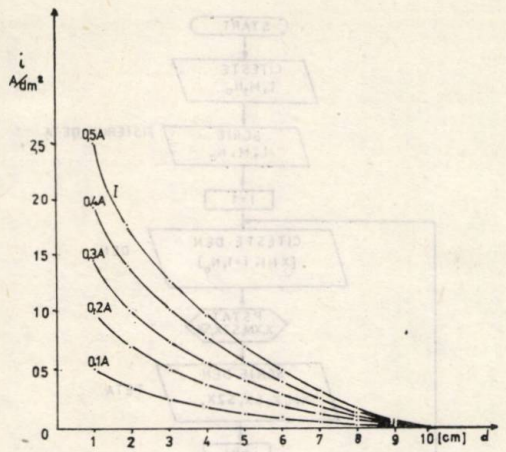


Fig. 2. Variaţia densităţii de curent cu distanţa.

5	46	62	79	81	83	71				
4	55	65	80	76	77	80				
3	65	71	78	80	79	78		MAT	PLESNITURI	
2	66	76	75	79	78	80				INEGRIT
1	40	64	74	80	79	73				
cm / cm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Fig. 3. Reprezentarea valorilor luciului obţinute pe un catod modular.

la lipirea catodului celulei Hull de abscisa graficului (fig. 2) şi extrapolarea limitelor zonei lucioase pînă la intersecţia curbei corespunzătoare intensităţii de curent folosite. Aplicarea acestei metode prezintă, însă, şi dezavantaje [3], şi anume:

— aprecierea luciului se face vizual, pe baza efectului de oglindă produs de depozitul galvanic de nichel. Această apreciere este subiectivă, deoarece prezintă variaţii destul de mari datorită, în primul rînd, valorilor diferite ale luciului pe înălţimea catodului;

— raportarea întregii zone lucioase ca zonă optimă pentru o baie industrială are ca efect existenţa unei prea mari densităţi de curent, fapt care duce la depuneri necorespunzătoare.

În vederea înlăturării acestor dezavantaje, a fost elaborat un procedeu de determinare a luciului depunerilor galvanice de nichel [2, 4], obţinute în celula Hull. În acest scop, suprafaţa catodului a fost împărţită, printr-o reţea fină de linii, în 50 de pătrate a 1 cm² fiecare (suprafaţa de 50 cm² reprezintă, în cazul celulei Hull standard de 250 ml, suprafaţa imersată în electrolit a catodului), determinarea luciului făcîndu-se în mijlocul fiecărui pătrat. Un exemplu de înscriere a valorilor luciului pe un catod divizat este prezentat în figura 3, care arată clar avantajul acestei reprezentări a luciului faţă de metoda clasică prin simboluri (fig. 4).

Tot în sprijinul metodei propuse, în figura 5 este redată variaţia luciului cu lungimea catodului celulei Hull pentru diverse temperaturi.

Partea experimentală şi exprimarea rezultatelor

S-a utilizat un electrolit de nichelare tip Watts, iar ca agent de luciu, zaharină sodică. Zona lucioasă, apreciată vizual, nu are aceleaşi valori pe toată suprafaţa, prezentînd zone cu valori maxime. Valorile densităţilor de curent corespunzătoare acestor zone permit obţinerea unui grad de luciu cît mai ridicat în baia industrială. Pentru determinarea luciului s-a folosit un dispozitiv construit de către autori, a cărui schemă-bloc este prezentată în figura 6. Principiul dispozitivului constă în măsurarea cantităţii de lumină reflectată de către metalul depus galvanic. Lumina emisă de o sursă luminoasă cade pe depozitul de nichel, care o reflectă pe o fotocelulă. Curentul produs de fotocelulă este proporţional cu iluminarea, deci cu luciul piesei. Exprimarea luciului s-a făcut în procente luciu faţă de luciul unei pelicule de argint depuse în vacuum, al cărei luciu a fost apreciat ca fiind 100%. Scopul urmărit de autori a fost acela de a efectua un studiu cît mai complet al influenţei zaharinei sodice, la diverse concentraţii şi diverse temperaturi, asupra depozitului galvanic de nichel cu ajutorul celulei Hull, folosind principiul expus pentru

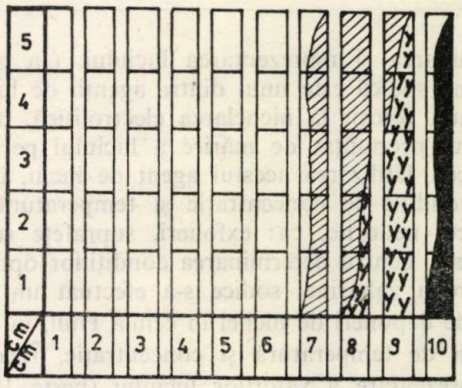


Fig. 4. Reprezentarea clasică a catodului celulei Hull.

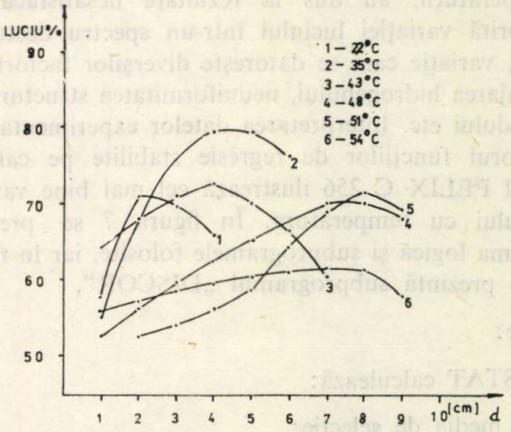


Fig. 5. Variaţia luciului cu lungimea catodului celulei Hull.

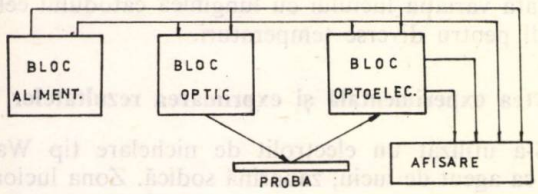


Fig. 6. Schema-bloc a dispozitivului de determinare.

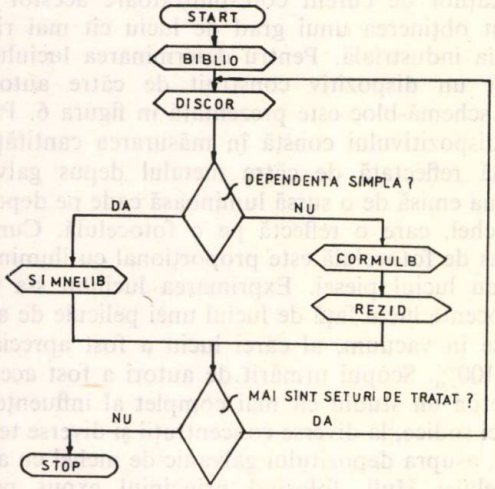


Fig. 7. Programul de calcul pentru determinarea ecuațiilor de regresie.

determinarea și reprezentarea luciului. (În prezent, zaharina sodică este unul dintre agenții de luciu cel mai mult folosit la nichelarea electrolitică, datorită efectului pronunțat de mărire a luciului pe care îl produce). Utilizarea acestui agent de luciu, în anumite condiții de concentrație și temperatură, duce la efecte nedorite, ca: exfolieri, suprafețe rugoase, fisuri etc. Pentru determinarea condițiilor optime de utilizare a zaharinei sodice s-a efectuat un număr mare de depuneri de nichel în celula Hull, în diverse condiții de temperatură și concentrație. Încercările de reprezentare a valorilor luciului (peste 1500 de valori), funcție de concentrația zaharinei sodice și a temperaturii, au dus la rezultate nesatisfăcătoare datorită variației luciului într-un spectru destul de larg, variație care se datorește diverșilor factori, ca: degajarea hidrogenului, neuniformitatea structurală a catodului etc. Interpretarea datelor experimentale cu ajutorul funcțiilor de regresie stabilite pe calculatorul FELIX C 256 ilustrează cel mai bine variația luciului cu temperatura. În figura 7 se prezintă schema logică și subprogramele folosite, iar în figura 8 se prezintă subprogramul „DISCOR",

unde:

PSTAT calculează:

— media de selecție:

$$XM = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} X_i \qquad (2)$$

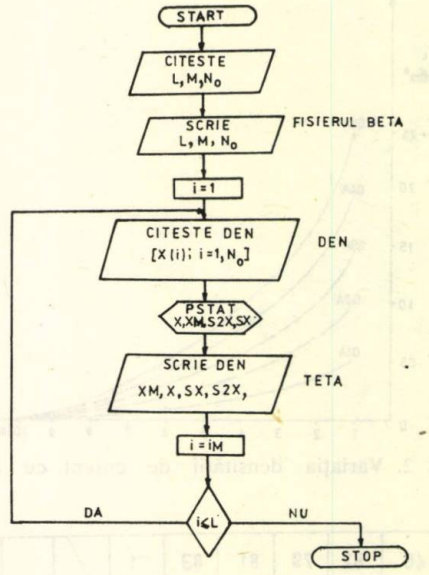


Fig. 8. Programul Discor.

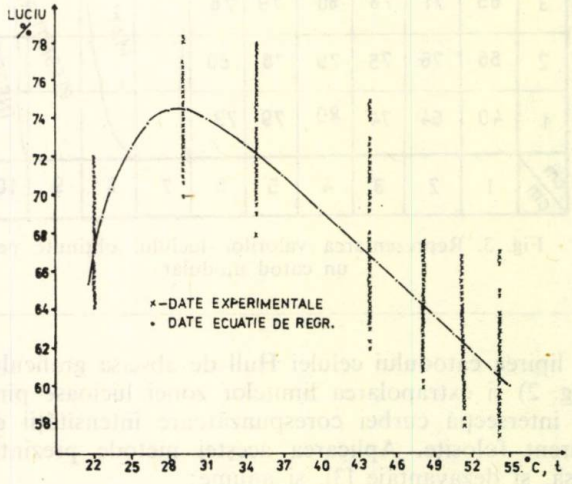


Fig. 9. Forma grafică a ecuației de regresie.

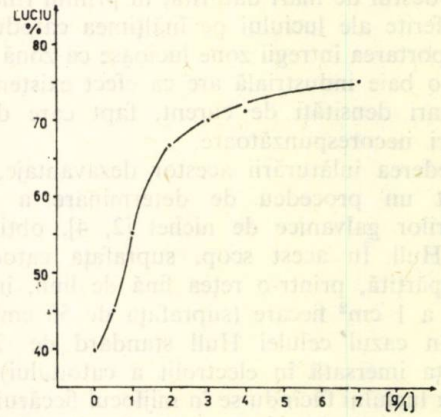


Fig. 10. Variația luciului funcție de cantitatea de agent de luciu.

— dispersia de selecție:

$$S2X = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N_0} (X_i - XM)^2 \quad (3)$$

— abaterea pătratică a mediei de selecție:

$$SX = \sqrt{S2X} \quad (4)$$

Ecuațiile de regresie s-au stabilit cu ajutorul programului „CORMULB". Metoda folosită pentru stabilirea ecuației de regresie care să aproximeze cel mai bine variabila dependentă observată se bazează pe minimalizarea abaterilor pătratice ale valorilor observate. Suma abaterilor pătratice s-a notat cu:

$$S(a) = \sum_{i=1}^{N_0} \left[X_i - F\left(X_i^I \ldots\ldots, X_i^L\right)\right] \quad (5)$$

unde: $F\left(X_i^I \ldots\ldots, X_i^L\right) = a_0 + a_1 X_i \ldots\ldots, + a_L X_i^L$ (6)

X_i reprezintă valoarea variabilei dependente observate (luciul în % luciu);

X_i — variabila independentă (temperatura, °C);

$F\left(X_i^I \ldots\ldots, X_i^L\right)$ — valoarea calculată a variabilei dependente;

$a_0, a_1, a_2 \ldots a_L$ — coeficienții de regresie.

Valoarea $S(a)$ va fi minimă dacă în ecuația (5) derivatele parțiale în raport cu coeficienții de regresie vor fi egale cu zero, adică:

$$\frac{\partial S(a)}{a_0} = 0$$
$$\vdots \quad (7)$$
$$\frac{\partial S(a)}{a_L} = 0$$

În urma prelucrării datelor, pentru fiecare cantitate de agent de luciu introdusă în celula Hull, calculatorul a ales din 15 ecuații de regresie ecuația reprezentativă cu abaterea minimă. Pentru exemplificare, în continuare se prezintă ecuația de regresie în cazul utilizării a 7 g/l zaharină sodică:

$$Y = \frac{A + Bx + Cx^2}{x^2} \quad (8)$$

În figura 9 este redată forma grafică a acestei ecuații. Din analiza ecuațiilor de regresie s-a observat că, indiferent de cantitatea de agent de luciu introdusă, toate ecuațiile prezintă un maxim al luciului cuprins între 30 și 35°C. Acest lucru a permis reprezentarea variației luciului cu cantitatea de agent de luciu în domeniul optim de temperatură. Din figura 10 se observă o variație exponențială a luciului cu cantitatea de zaharină sodică adăugată. De la 4 g/l zaharină sodică luciul crește nesemnificativ cu cantitatea de agent de luciu, de aceea, depășirea limitei de 7 g/l nu este justificată nici din punct de vedere economic și nici din punct de vedere calitativ, întrucît excesul de zaharină duce la depuneri necorespunzătoare.

Concluzii

Se aduc perfecționări metodei de lucru cu celula Hull, în scopul găsirii unei metode matematice de studiu al influenței agentului de luciu, în diverse condiții, asupra depozitului galvanic de nichel.

Se stabilesc ecuațiile de regresie pentru determinarea condițiilor optime de temperatură și concentrație a zaharinei sodice, în vederea obținerii unui luciu maxim.

Bibliografie

1. ANTROPOV, L. ,,Electrochimique Theoretique", Editions Mir, Moscova, 1979.
2. IVĂȘCAN, ȘT., și GUTT, GH., Buletinul I.P.I., XIX, fasc. 3—4, 1973, 77, —81.
3. IVĂȘCAN, ȘT., SMOCOT, R. și GUTT, GH. Buletinul I.P.I., XX, fasc. 1—2, 1974. 71—74.
4. IVĂȘCAN, ST., și GUTT, GH., Brevet R.S.R. Nr. 72320, 1981.
5. ONICIU, L. și GRÜNWALD, E. ,,Galvanotehnica", Ed. științifică si enciclopedică, București, 1980.

Intrat în redacție: 12.III.1982

brevete

ELECTROD PENTRU CELULE CU DIAFRAGMĂ

Brevet R.S.R. nr. 74588

Invenția se referă la un electrod utilizat la producerea, pe cale electrolitică a clorului, hidrogenului și a alcaliilor, a cloraților, hipocloraților, persulfaților și perboraților, la oxidarea compușilor organici, la pilele de combustie și la desalinizarea și purificarea apei.

Electrodul conform invenției este format dintr-o bază de aluminiu, tantal, titan, zirconiu, bismut, wolfram sau niobiu sau aliaje din două sau mai multe metale. Baza este acoperită total sau parțial, cu un înveliș care este format dintr-un amestec de cristale, compus din oxidul unui metal care formează o peliculă în timpul electrolizei și dintr-un conductor care nu formează peliculă în timpul electrolizei.

Electrodul este modulat în înălțime și prevăzut cu fante de evacuare a gazelor (fante din același material cu electrodul sau din material plastic).

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:

— creșterea suprafeței active reale a electrozilor, evacuarea gazelor realizîndu-se prin fante;
— creșterea conductivității reale a electrodului;
— micșorarea căderii de tensiune a electrolitului;
— creșterea randamentului de curent;
— o circulație mai intensă a electrolitului, asigură îndepărtarea unor depuneri de precipitare.

Dosar Nr.: 93748 Int. Cl³.: C25B11/02
Data înregistrării: 08.04.1978 Titular: Combinatul chimic
Data publicării: 30.05.1981 — Borzești

CONSTANTIN CALISTRU
CAROLINA HAGIU
MIHAI TALABĂ

Controlul funcționării instalațiilor industriale de amonizare a acidului fosforic pe baza modelelor matematice*

C.Z.631.859.13:661.63

Se prezintă modelele matematice de bilanț de masă pentru procesul tehnologic de amonizare a soluțiilor de acid fosforic rezultate prin atacul nitric al rocilor fosfatice și se precizează numărul minim de mărimi necesare utilizării acestora. Pe baza măsurătorilor efectuate pe o instalație industrială se exemplifică utilizarea modelelor matematice pentru calculul bilanțului real și al compoziției îngrășământului obținut. Rezultatele atestă faptul că procesele de tranformare luate în considerație descriu cantitativ procesul industrial de amonizare.

The mass balance mathematical models for the technological ammonization process of the phosphoric acid solutions obtained by the nitric attack of the phosphatic rocks are described and the minumum number of values necessary for their use is presented. The use of the mathematical model in calculating the real balance and the composition of the fertilizer obtained is exemplified on the basis of the measurements performed in an industrial plant. The results prove that the conversion processes considered quantitatively describe the industrial ammonization process.

Представлены математические модели баланса массы для технологического процесса аммонизации растворов фосфорной кислоты, образующихся в результате азотной обработки фосфатных пород. Указывается минимальное число величин, необходимых для использования этих моделей. На основе измерений, проведенных на промышленной установке предлагается пример использования математических моделей для расчета реального баланса состава получаемого удобрения. Результаты подтверждают, что учитываемые процессы превращения количественно описывают промышленный процесс аммонизации.

În ansamblul dezvoltării industriei de îngrășăminte chimice în țara noastră, un rol esențial revine îngrășămintelor complexe, acestea caracterizîndu-se printr-un conținut ridicat de substanță activă și prin posibilitatea obținerii lor într-o gamă largă de sortimente cu raport variabil N—P—K. Unul dintre cele mai utilizate procedee de obținere a îngrășămintelor complexe constă în prelucrarea materiilor prime fosfatice cu acid azotic, conceput și realizat la scară industrială în foarte multe variante, ca urmare a posibilităților multiple de prelucrare a suspensiilor rezultate prin dezagregarea nitrică.

O posibilitate de prelucrare a acestor suspensii constă în separarea parțială sau totală, prin răcire directă sau indirectă, a azotatului de calciu, acesta fiind utilizat la obținerea azotatului de amoniu, a nitrocalcarului, a fosfatului dicalcic furajer etc., [1—5]. Soluția rezultată după separarea azotatului de calciu este supusă prelucrării pentru obținerea îngrășămintelor complexe N—P—K prin amonizare, concentrare, amestecare cu săruri de potasiu și granulare.

Perfecționarea instalațiilor industriale de obținere a îngrășămintelor complexe N—P—K implică un control riguros al tuturor proceselor componente și stabilirea posibilităților de intervenție în operarea reactoarelor industriale pentru micșorarea consumurilor specifice de masă și energetice și îmbunătățirea calității produselor, mai ales în condițiile în care materiile prime fosfatice au arie de răspîndire geografică limitată, multe țări fiind obligate să le importe. Una dintre metodele de control al proceselor tehnologice și de stabilire a regimului optim de operare a instalațiilor industriale o constituie utilizarea modelelor matematice de bilanț.

În lucrare se prezintă cercetările teoretice și experimentale, destinate elaborării modelelor matematice de bilanț de masă pentru procesul global de amoni-

* Lucrare prezentată la cel de-al II-lea Congres național de chimie, București, 7—10 septembrie 1981.

Prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, dr. ing. CAROLINA HAGIU și ing. MIHAI TALABĂ, Institutul politehnic—Iași, Facultatea de tehnologie chimică.

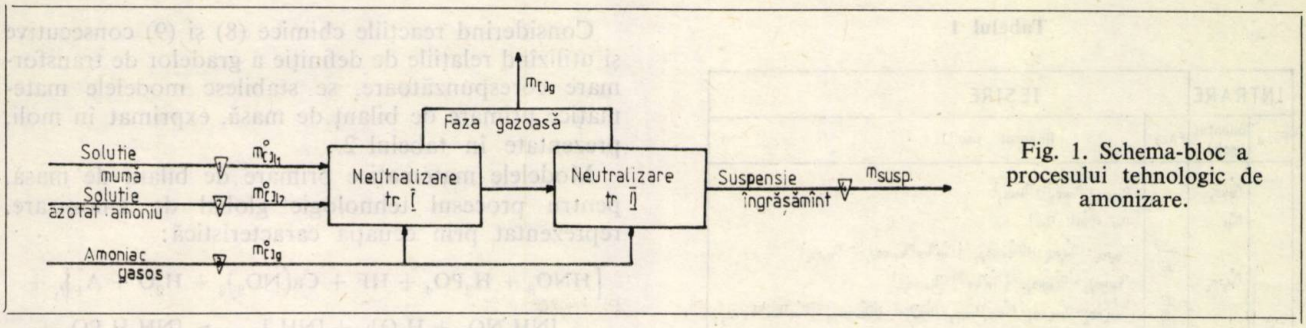


Fig. 1. Schema-bloc a procesului tehnologic de amonizare.

zare a soluțiilor rezultate la dezagregarea nitrică a materiilor prime fosfatice, după separarea azotatului de calciu și utilizării acestora pentru controlul procesului industrial de amonizare.

1. Elaborarea modelelor matematice de bilanț de masă

Amonizarea soluțiilor de acid fosforic din industria îngrășămintelor complexe pe bază de nitrofosfați reprezintă unul dintre cele mai complexe procese datorită compoziției complexe a soluției supuse amonizării și multitudinii proceselor de transformare ce au loc.

Soluțiile rezultate după separarea azotatului de calciu conțin acid fosforic, acid azotic, azotat de calciu, acid fluorhidric și alți componenți. În procesul de amonizare se introduce obișnuit, pentru corectarea raportului N—P, o parte din soluția de azotat de amoniu rezultată la conversia azotatului de calciu. Industrial, procesul tehnologic de amonizare se realizează în două trepte (fig. 1), gradul final de amonizare avînd valori cuprinse între 1 și 2, suspensia rezultată conținînd în principal amestec de fosfat mono- și diamoniacal și azotat de amoniu, pe lîngă celelalte componente formate în proces.

Procesul de amonizare treapta I se desfășoară ca proces tip dizolvare — reacție [67] și poate fi prezentat prin ecuația caracteristică:

$$[H_3PO_4 + HNO_3 + HF + Ca(NO_3)_2 + H_2O + A_1'']_{L_1} + [NH_4NO_3 + H_2O]_{L_2} + [NH_3]_g \rightarrow [NH_4H_2PO_4 + NH_4NO_3 + CaHPO_4 + CaF_2 + H_2O + A_2'']_L + [H_2O + NH_3]_g \quad (1)$$

Procesele de transformare independente care au loc sînt:

$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3 \quad (2)$$

$$2HF + Ca(NO_3)_2 + 2NH_3 = CaF_2 + 2NH_4NO_3 \quad (3)$$

$$Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4 + 3NH_3 = CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4 + 2NH_4NO_3 \quad (4)$$

$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4 \quad (5)$$

$$H_2O_{[]_2} \rightleftarrows H_2O_{[]_g} \quad (6)$$

Pentru aceste procese de transformare independente se definesc următoarele grade de transformare:

$$\eta_{HNO_3} = \frac{n^0_{HNO_3} - n_{HNO_3}}{n^0_{HNO_3}} = \frac{n^{02}_{NH_3} - n^2_{NH_3}}{n^0_{HNO_3}} = \frac{n^2_{NH_4NO_3} - n^{02}_{NH_4NO_3}}{n^0_{HNO_3}}$$

$$\eta_{HF} = \frac{n^0_{HF} - n_{HF}}{n^0_{HF}} = \frac{n^{03}_{Ca(NO_3)_2} - n^3_{Ca(NO_3)_2}}{1/2\ n^0_{HF}} = \frac{n^{03}_{NH_3} - n^3_{NH_3}}{n^0_{HF}} = \frac{n^3_{NH_4NO_3} - n^{03}_{NH_4NO_3}}{n^0_{HF}} = \frac{n_{CaF_2}}{1/2\ n^0_{HF}}$$

$$\eta_{Ca(NO_3)_2} = \frac{n^{04}_{Ca(NO_3)_2} - n^4_{Ca(NO_3)_2}}{n^{04}_{Ca(NO_3)_2}} = \frac{n^{04}_{H_3PO_4} - n^4_{H_3PO_4}}{2\ n^{04}_{Ca(NO_3)_2}} = \frac{n^{04}_{NH_3} - n^4_{NH_3}}{3\ n^{04}_{Ca(NO_3)_2}} = \frac{n^4_{CaHPO_4}}{n^{04}_{Ca(NO_3)_2}} = \frac{n^4_{NH_4H_2PO_4}}{n^{04}_{Ca(NO_3)_2}} = \frac{n^4_{NH_4NO_3} - n^{04}_{NH_4NO_3}}{2\ n^{04}_{Ca(NO_3)_2}}$$

$$\eta_{H_3PO_4} = \frac{n^{05}_{H_3PO_4} - n^5_{H_3PO_4}}{n^{05}_{H_3PO_4}} = \frac{n^{05}_{NH_3} - n^5_{NH_3}}{n^{05}_{H_3PO_4}} = \frac{n^5_{NH_4H_2PO_4} - n^{05}_{NH_4H_2PO_4}}{n^{05}_{H_3PO_4}}$$

$$\Psi^1_{H_2O} = \frac{n^{06}_{H_2O} - n^6_{H_2O}}{n^{06}_{H_2O}} = \frac{n^6_{H_2O\,[]g}}{n^{06}_{H_2O}}$$

Considerînd reacțiile chimice (2)—(5) consecutive, prin utilizarea relațiilor de definiție a gradelor de transformare se stabilesc modelele matematice primare de bilanț de masă, exprimat în moli, prezentate în tabelul 1.

Procesul de amonizare în treapta a II-a se desfășoară ca proces tip dizolvare-reacție-formare și creștere de germeni [6, 7]; procesul fiind puternic exoterm, se evaporă o însemnată cantitate de apă, astfel încît

Tabelul 1

INTRARE		IEȘIRE	
Faza	Bilanțul (moli)	Faza	Bilanțul (moli)
Soluția mumă	$n^{\circ}_{HNO_3}$ n°_{HF} $n^{\circ}_{H_3PO_4}$ $n^{\circ}_{Ca(NO_3)_2}$ $n^{\circ}_{H_2O[]}$ n°_{A}	Faza lichidă neutralizată tr. I	$n_{HNO_3} = n^{\circ}_{HNO_3}(1-\eta_{HNO_3})$ $n_{HF} = n^{\circ}_{HF}(1-\eta_{HF})$ $n_{H_3PO_4} = [n^{\circ}_{H_3PO_4} - 2(n^{\circ}_{Ca(NO_3)_2} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{HF}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}](1-\eta_{H_3PO_4})$ $n_{Ca(NO_3)_2} = (n^{\circ}_{Ca(NO_3)_2} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{HF}\eta_{HF})(1-\eta_{Ca(NO_3)_2})$ $n_{NH_4NO_3} = n^{\circ}_{NH_4NO_3} + n^{\circ}_{HNO_3}\eta_{HNO_3} + n^{\circ}_{HF}\eta_{HF} + 2(n^{\circ}_{Ca(NO_3)_2} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{HF}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}$ $n^{5}_{NH_4H_2PO_4} = (n^{\circ}_{Ca(NO_3)_2} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{HF}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2} + n^{\circ}_{H_3PO_4}\eta_{H_3PO_4}$ $n^{4}_{CaHPO_4} = (n^{\circ}_{Ca(NO_3)_2} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{HF}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}$ $n_{CaF_2} = \frac{1}{2}n^{\circ}_{HF}\eta_{HF}$ $n^{6}_{H_2O} = n^{\circ}_{H_2O[]}(1-\psi^{1}_{H_2O})$ $n_{A} = n^{\circ}_{A}$
Soluție NH_4NO_3	$n^{\circ}_{NH_4NO_3}$ $n^{\circ}_{H_2O[]_l}$	Faza gazoasă, tr. I	$n^{6}_{H_2O[]_g} = n^{\circ}_{H_2O[]_l}\psi^{1}_{H_2O}$ $n^{5}_{NH_3[]_g} = n^{\circ}_{NH_3[]_g} - n^{\circ}_{HNO_3}\eta_{HNO_3} - n^{\circ}_{HF}\eta_{HF} - 3(n^{\circ}_{Ca(NO_3)_2} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{HF}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}$ $-(n^{\circ}_{H_3PO_4} - 2(n^{\circ}_{Ca(NO_3)_2} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{HF}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2})\eta_{H_3PO_4}$
Amoniac gazos	$n^{\circ}_{NH_3[]_g}$		
$n^{\circ}_{T} = \sum n^{\circ}_{A_i}$		$n_T = \sum n_{A_i}$	

produsul obținut, îngrășămîntul N—P, se prezintă sub formă de pastă cu un conținut de umiditate de aproximativ 14—18%.

Ecuația caracteristică a procesului de amonizare treapta a II-a se scrie sub forma:

$$[NH_4H_2PO_4 + NH_4NO_3 + CaHPO_4 + CaF_2 + H_2O + A''_2]_l + [NH_3]_g \longrightarrow [NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4NO_3 + CaHPO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2 + H_2O + A''_4]_{susp} + [H_2O + NH_3]_g \quad (7)$$

Procesele de transformare independente ce se desfășoară în acest caz sînt:

$$NH_4H_2PO_4 + NH_3 = (NH_4)_2HPO_4 \quad (8)$$

$$3\,CaHPO_4 + 2\,NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2HPO_4 \quad (9)$$

$$H_2O_{[]e} \rightleftarrows H_2O_{[]g} \quad (10)$$

Reacția (9) evidențiază retrogradarea îngrășămîntului, respectiv micșorarea conținutului de P_2O_5 asimilabil.

În raport cu aceste procese de transformare independente se definesc gradele de transformare:

$$\eta_{NH_4H_2PO_4} = \frac{\eta^{08}_{NH_4H_2PO_4} - n^{8}_{NH_4H_2PO_4}}{n^{08}_{NH_4H_2PO_4}} = \frac{n^{08}_{NH_3} - n^{8}_{NH_3}}{n^{08}_{NH_4H_2PO_4}} = \frac{n^{8}_{(NH_4)_2HPO_4}}{n^{08}_{NH_4H_2PO_4}}$$

$$\eta_{CaHPO_4} = \frac{n^{09}_{CaHPO_4} - n^{9}_{CaHPO_4}}{n^{09}_{CaHPO_4}} = \frac{n^{09}_{NH_3} - n^{9}_{NH_3}}{2/3\,n^{09}_{CaHPO_4}} = \frac{n_{Ca_3(PO_4)_2}}{1/3\,n^{09}_{CaNPO_4}} = \frac{n^{9}_{(NH_4)_2HPO_4} - n^{09}_{(NH_4)_2HPO_4}}{1/3\,n^{09}_{CaHPO_4}}$$

$$\Psi^{2}_{H_2O} = \frac{n^{010}_{H_2O} - n^{10}_{H_2O}}{n^{010}_{H_2O}} = \frac{n^{10}_{H_2O[]g}}{n^{010}_{H_2O}}$$

Considerînd reacțiile chimice (8) și (9) consecutive și utilizînd relațiile de definiție a gradelor de transformare corespunzătoare, se stabilesc modelele matematice primare de bilanț de masă, exprimat în moli, prezentate în tabelul 2.

Modelele matematice primare de bilanț de masă, pentru procesul tehnologic global de amonizare, reprezentat prin ecuația caracteristică:

$$[HNO_3 + H_3PO_4 + HF + Ca(NO_3)_2 + H_2O + A''_1]_{l_1} + [NH_4NO_3 + H_2O]_{l_2} + [NH_3]_g \longrightarrow [NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4NO_3 + CaHPO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2 + H_2O + A'']_{susp} + [H_2O + NH_3]_g \quad (11)$$

se elaborează pe baza modelelor matematice primare de bilanț de masă pentru procesul de amonizare treapta I și II (tabelele 1 și 2), considerîndu-se mărimile de ieșire din treapta I egale cu mărimile de intrare în treapta a II-a. Luînd în considerare modul de exprimare a compoziției fazelor reactant și produs de reacție prin componente fictive, specific industriei îngrășămintelor complexe, modelele matematice primare de bilanț de masă pentru procesul tehnologic global de amonizare sînt cele prezentate în tabelul 3.

Modelele primare de bilanț de masă pentru procesul de amonizare global, exprimat în unități de masă, sînt prezentate în tabelul 4.

Procesul tehnologic de amonizare se realizează, practic, pînă la grade de amonizare cuprinse între 1 și 2; masa de reacție finală nu conține acizi în stare liberă, pasta de îngrășămînt fiind formată din:

$$[NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4NO_3 + CaHPO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2 + H_2O + A'']_{susp}$$

În aceste condiții $m_{HNO_3} = 0$; $m_{H_3PO_4} = 0$; $m_{HF} = 0$ și $m_{Ca(NO_3)_2} = 0$ și deci, gradele de transformare corespunzătoare sînt egale cu unitatea: $\eta_{HNO_3} = 1$; $\eta_{HF} = 1$; $\eta_{H_3PO_4} = 1$ și $\eta_{Ca(NO_3)_2} = 1$. Pe baza acestor considerente, modelele matematice primare de bilanț de masă pentru procesul tehnologic de amonizare capătă o formă simplificată, prezentată în tabelul 5. Analizînd forma ecuațiilor prezentate în tabelul 5, se constată că mărimile necesare pentru utilizarea mo-

Tabelul 2

INTRARE		IEȘIRE	
Faza	Bilanțul (moli)	Faza	Bilanțul (moli)
Faza lichidă neutralizată tr. I	$n^{\circ 8}_{NH_4H_2PO_4}$ $n^{\circ 9}_{CaHPO_4}$ $n^{\circ 10}_{H_2O[]_l}$ $n^{\circ}_{NH_4NO_3}$ $n^{\circ}_{CaF_2}$ n°_{A}	Pastă îngrășământ N-P (susp)	$n_{NH_4H_2PO_4} = n^{\circ 8}_{NH_4H_2PO_4}(1-\eta_{NH_4H_2PO_4})$ $n_{(NH_4)_2HPO_4} = n^{\circ 8}_{NH_4H_2PO_4}\eta_{NH_4H_2PO_4} + \frac{1}{3}n_{CaHPO_4}\eta_{CaHPO_4}$ $n_{CaHPO_4} = n^{\circ 9}_{CaHPO_4}(1-\eta_{CaHPO_4})$ $n_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{1}{3}n^{\circ 9}_{CaHPO_4}\eta_{CaHPO_4}$ $n_{NH_4NO_3} = n^{\circ}_{NH_4NO_3} + n_{HNO_3}\eta_{HNO_3} + n_{HF}\eta_{HF} + 2(n_{Ca(NO_3)_2} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{HF}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}$ $n_{CaF} = \frac{1}{2}n^{\circ}_{HF}\eta_{HF}$ $n_{H_2O[]_l} = n^{\circ 10}_{H_2O}(1-\psi^{2}_{H_2O})$ $n_{A} = n^{\circ}_{A}$
Amoniac gazos	n_{NH_3}	Faza gazoasă, tr. II	$n^{10}_{H_2O[]_g} = n^{\circ 10}_{H_2O}\cdot\psi^{2}_{H_2O}$ $n_{NH_3[]_g} = n^{\circ 8}_{NH_3} - n^{\circ 8}_{NH_4H_2PO_4}\eta_{NH_4H_2PO_4} - \frac{2}{3}n^{\circ 9}_{CaHPO_4}\eta_{CaHPO_4}$
$n_T = \sum n_{A_i}$		$n_T = \sum n_{A_i}$	

Tabelul 3

INTRARE		IESIRE	
Faza	Ecuații de bilanț [moli]	Faza	Ecuații de bilanț [moli]
Soluția mumă	$n^{\circ}_{HNO_3} = n^{\circ}_{N[]_1} - 2n^{\circ}_{Ca[]_1}$	Pastă îngrășământ, (suspensie)	$n_{HNO_3} = (n^{\circ}_{N[]_1} - 2n^{\circ}_{Ca[]_1})(1 - \eta_{HNO_3})$
	$n^{\circ}_{HF} = n^{\circ}_{F[]_1}$		$n_{HF} = n^{\circ}_{F[]_1}(1 - \eta_{HF})$
	$n^{\circ}_{H_3PO_4} = n^{\circ}_{P[]_1}$		$n_{H_3PO_4} = [n^{\circ}_{P[]_1} - 2(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}](1 - \eta_{H_3PO_4})$
	$n^{\circ}_{Ca(NO_3)_2} = n^{\circ}_{Ca[]_1}$		$n_{Ca(NO_3)_2} = (n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1})(1 - \eta_{Ca(NO_3)_2})$
	$n^{\circ}_{H_2O[]_1}$		$n_{NH_4H_2PO_4} = [(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2} + n^{\circ}_{P[]_1}\eta_{H_3PO_4} - 2(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{H_3PO_4}](1 - \eta_{NH_4H_2PO_4})$
	$n^{\circ}_{A[]_1}$		$n_{(NH_4)_2HPO_4} = [(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2} + n^{\circ}_{P[]_1}\eta_{H_3PO_4} - 2(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{H_3PO_4}\eta_{NH_4H_2PO_4} + \frac{1}{3}(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{CaHPO_4}$
Soluție NH_4NO_3	$n^{\circ}_{NH_4NO_3[]_2}$		$n_{NH_4NO_3} = n^{\circ}_{NH_4NO_3[]_2} + (n^{\circ}_{N[]_1} - 2n^{\circ}_{Ca[]_1})\eta_{HNO_3} + n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF} + 2(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}$
	$n^{\circ}_{H_2O[]_2}$		$n_{CaHPO_4} = (n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}(1 - \eta_{CaHPO_4})$
			$n_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{1}{3}(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{CaHPO_4}$
			$n_{CaF_2} = \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF}$
			$n_{H_2O[]} = (n^{\circ}_{H_2O[]_1} + n^{\circ}_{H_2O[]_2})(1 - \Psi_{H_2O})$
			$n_{A^{\circ}} = n^{\circ}_{A[]_1}$
Amoniac gazos	$n^{\circ}_{NH_3[]_g}$	Faza gazoasă	$n_{H_2O[]_g} = (n^{\circ}_{H_2O[]_1} + n^{\circ}_{H_2O[]_2})\Psi_{H_2O}$
			$n_{NH_3[]_g} = n^{\circ}_{NH_3[]_g} - (n^{\circ}_{N[]_1} - 2n^{\circ}_{Ca[]_1})\eta_{HNO_3} - n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF} - 3(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2} - [n^{\circ}_{P[]_1} - 2(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}]\eta_{H_3PO_4} - [(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2} + n^{\circ}_{P[]_1}\eta_{H_3PO_4} - 2(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{H_3PO_4}]\eta_{NH_4H_2PO_4} - \frac{2}{3}(n^{\circ}_{Ca[]_1} - \frac{1}{2}n^{\circ}_{F[]_1}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{CaHPO_4}$
$n^{\circ}_T = \sum n^{\circ}_{Ai}$		$n_T = \sum n_{Ai}$	

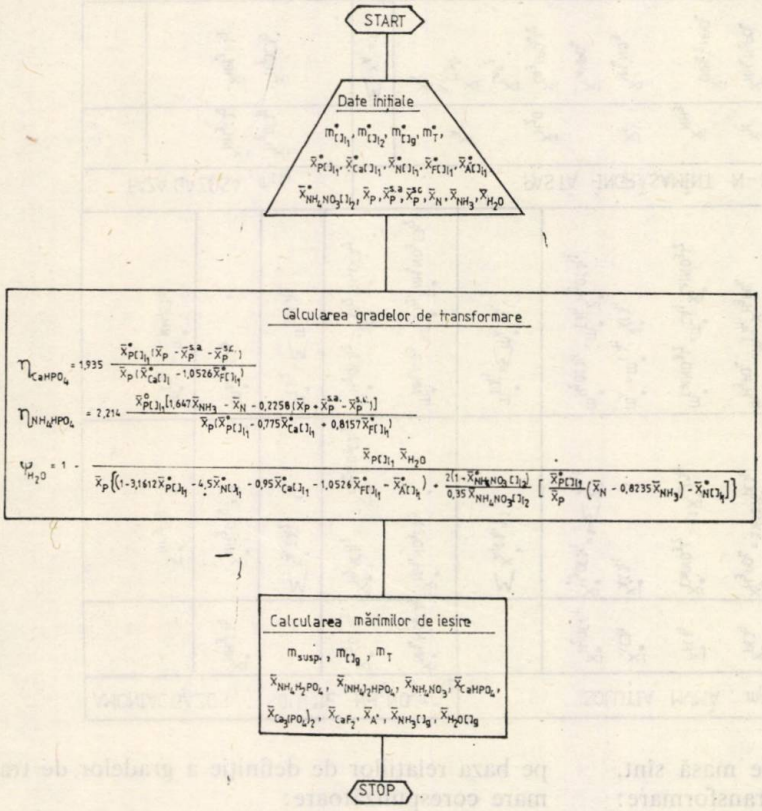


Fig. 2. Schema logică de calcul.

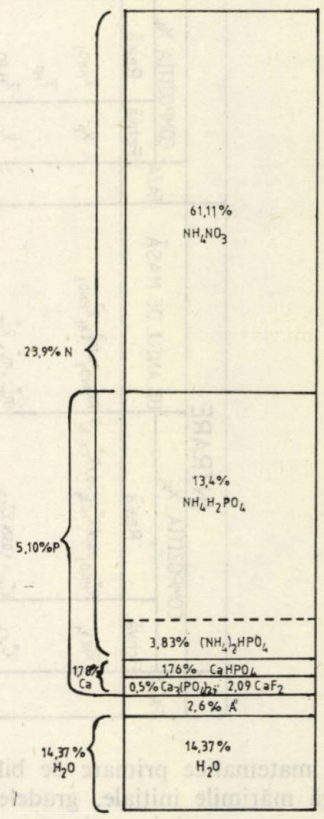


Fig. 3. Diagrama compoziției exacte a unui sort de îngrășământ complex N—P, tip 2—1—0

Tabelul 4

INTRARE				IEȘIRE			
FAZA	COMPOZIȚIA, X_{A_i}		BILANȚUL DE MASĂ	FAZA	COMPOZIȚIA, X_{A_i}		BILANȚUL DE MASĂ
	Fictivă	Reală			Fictivă	Reală	
SOLUȚIA MUMA, $m^{\circ}_{[]_H}$	$\bar{X}^{\circ}_{NC[]_H}$	$\bar{X}^{\circ}_{HNO_3}=4,5(\bar{X}^{\circ}_{NC[]_H}-0,7\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H})$	$m^{\circ}_{HNO_3}=m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{HNO_3}$	PASTĂ ÎNGRĂȘĂMÂNT N-P, m_{susp}	$\bar{X}_P$	$\bar{X}_{HNO_3}$	$m_{HNO_3}=4,5\,m^{\circ}_{C[]_H}(\bar{X}^{\circ}_{NC[]_H}-0,7\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H})(1-\eta_{HNO_3})$
		$\bar{X}^{\circ}_{HF}=1,0526\,\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}$	$m^{\circ}_{HF}=m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{HF}$			$\bar{X}_{HF}$	$m_{HF}=1,0526\,m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}(1-\eta_{HF})$
	$\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}$				$\bar{X}_{Ca}$	$\bar{X}_{H_3PO_4}$	$m_{H_3PO_4}=3,1612\,m^{\circ}_{C[]_H}[\bar{X}^{\circ}_{P\,C[]_H}-1,55(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}](1-\eta_{H_3PO_4})$
						$\bar{X}_{Ca(NO_3)_2}$	$m_{Ca(NO_3)_2}=4,1\,m^{\circ}_{C[]_H}(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})(1-\eta_{Ca(NO_3)_2})$
	$\bar{X}^{\circ}_{PC[]_H}$	$\bar{X}^{\circ}_{H_3PO_4}=3,1612\,\bar{X}^{\circ}_{PC[]_H}$	$m^{\circ}_{H_3PO_4}=m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{H_3PO_4}$		$\bar{X}_N$	$\bar{X}_{NH_4H_2PO_4}$	$m_{NH_4H_2PO_4}=3,7096\,m^{\circ}_{C[]_H}\{[\bar{X}^{\circ}_{PC[]_H}\eta_{H_3PO_4}+0,775(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}-1,55\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF}\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{H_3PO_4}](\eta-\eta_{NH_4H_2PO_4})$
	$\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}$	$\bar{X}^{\circ}_{Ca(NO_3)_2}=4,1\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}$	$m^{\circ}_{Ca(NO_3)_2}=m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{Ca(NO_3)_2}$		$\bar{X}_{NH_3}$	$\bar{X}_{(NH_4)_2HPO_4}$	$m_{(NH_4)_2HPO_4}=4,258\,m^{\circ}_{C[]_H}\{[\bar{X}^{\circ}_{PC[]_H}\eta_{H_3PO_4}+0,775(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}-1,55(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF}\eta_{Ca(NO_3)_2})\eta_{H_3PO_4}]\eta_{NH_4H_2PO_4}$
							$+0,2583(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{CaHPO_4}\}$
	$\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}$				$\bar{X}_F$	$\bar{X}_{NH_4NO_3}$	$m_{NH_4NO_3}=m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{NH_4NO_3\,C[]_H}+m^{\circ}_{C[]_H}[5,7142(\bar{X}^{\circ}_{NC[]_H}-0,7\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H})\eta_{HNO_3}+4,2105\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF}+4(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF}\eta_{Ca(NO_3)_2})]$
	$\bar{X}^{\circ}_{A[]_H}$	$\bar{X}^{\circ}_{A[]_H}$	$m^{\circ}_{A}=m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{A[]_H}$		$\bar{X}_{CaHPO_4}$	$\bar{X}_{CaHPO_4}$	$m_{CaHPO_4}=3,4(m^{\circ}_{C[]_H}(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}(1-\eta_{CaHPO_4})$
	$\bar{X}^{\circ}_{H_2OC[]_H}$	$\bar{X}^{\circ}_{H_2OC[]_H}=1-\bar{X}^{\circ}_{A[]_H}$	$m^{\circ}_{H_2OC[]_H}=m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{H_2OC[]_H}$			$\bar{X}_{Ca_3(PO_4)_2}$	$m_{Ca_3(PO_4)_2}=2,5833\,m^{\circ}_{C[]_H}(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{CaHPO_4}$
		$\sum\bar{X}^{\circ}_{A[]_H}=1$	$m^{\circ}_{C[]_H}=\sum m^{\circ}_{A[]_H}$		$\bar{X}_{H_2O}$	$\bar{X}_{CaF_2}$	$m_{CaF_2}=2,0526\,m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF}$
						$\bar{X}_{H_2O}$	$m_{H_2OC[]_H}=(m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{H_2OC[]_H}+m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{H_2OC[]_H})(1-\psi_{H_2O})$
						$\bar{X}_A$	$m_A=m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{A[]_H}$
						$\sum\bar{X}_{A_i}=1$	$m_s=\sum m_{A_i}$
SOLUȚIE NH_4NO_3 $m^{\circ}_{C[]_2}$	$\bar{X}^{\circ}_{NH_4NO_3C[]_2}$	$\bar{X}^{\circ}_{NH_4NO_3C[]_2}$	$m^{\circ}_{NH_4NO_3C[]_2}=m^{\circ}_{C[]_2}\bar{X}^{\circ}_{NH_4NO_3C[]_2}$	FAZA GAZOASĂ, $m_{C[]_g}$	$\bar{X}_{H_2OC[]_g}$		$m_{H_2OC[]_g}=(m^{\circ}_{C[]_H}\bar{X}^{\circ}_{H_2OC[]_H}+m^{\circ}_{C[]_2}\bar{X}^{\circ}_{H_2OC[]_2})\psi_{H_2O}$
	$\bar{X}^{\circ}_{H_2OC[]_2}$	$\bar{X}^{\circ}_{H_2OC[]_2}=1-\bar{X}^{\circ}_{NH_4NO_3C[]_2}$	$m^{\circ}_{H_2OC[]_2}=m^{\circ}_{C[]_2}\bar{X}^{\circ}_{H_2OC[]_2}$				$m_{NH_3C[]_g}=m^{\circ}_{NH_3C[]_g}-m^{\circ}_{C[]_1}[1,2142(\bar{X}^{\circ}_{NC[]_H}-0,7\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H})\eta_{HNO_3}+0,8947\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF}+1,275(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}+$
		$\sum\bar{X}^{\circ}_{A[]_2}=1$	$m^{\circ}_{C[]_2}=\sum m^{\circ}_{A[]_2}$		$\bar{X}_{NH_3C[]_g}$		$+0,5483(\bar{X}^{\circ}_{PC[]_H}-1,55(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2})\eta_{H_3PO_4}+0,5843(\bar{X}^{\circ}_{PC[]_H}\eta_{H_3PO_4}+0,775(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF}\eta_{Ca(NO_3)_2}-$
AMONIAC GAZOS, $m^{\circ}_{C[]_g}$	$\bar{X}^{\circ}_{NH_3C[]_g}$	$\bar{X}^{\circ}_{NH_3C[]_g}=1$	$m^{\circ}_{NH_3C[]_g}$				$-1,55(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0526\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{H_3PO_4}\eta_{NH_4H_2PO_4}+0,2833(\bar{X}^{\circ}_{CaC[]_H}-1,0256\bar{X}^{\circ}_{FC[]_H}\eta_{HF})\eta_{Ca(NO_3)_2}\eta_{CaHPO_4}\}$
	$\bar{X}^{\circ}_{NH_3C[]_g}$	$\bar{X}^{\circ}_{NH_3C[]_g}=1$	$m^{\circ}_{C[]_g}=m^{\circ}_{NH_3C[]_g}$				$m_{C[]_g}=\sum m_{A_i C[]_g}$

delelor matematice primare de bilanț de masă sînt, pe lîngă mărimile inițiale, gradele de transformare: $\eta_{NH_4H_2PO_4}$, η_{CaHPO_4} și ψ_{H_2O}. Acestea pot fi determinate prin intermediul compoziției pastei de îngrășămînt, utilizîndu-se ecuațiile de calcul (12—(14) stabilite pe baza relațiilor de definiție a gradelor de transformare corespunzătoare:

$$\eta_{CaHPO_4}=1,935\,\frac{\bar{x}^{0}_{P[]81}\left(\bar{x}_P-\bar{x}_P^{s\cdot a}-\overset{s\cdot c}{P}\right)}{\bar{x}_P\left(\bar{x}^{0}_{Ca[]_{l_1}}-1,0526\bar{x}^{0}_{F[]_{l_1}}\right)} \qquad (12)$$

$$\eta_{NH_4H_2PO_4} = 2{,}214\,\frac{\bar{x}^0_{P[]l_1}\left[1{,}647\,\bar{x}_{NH_3} - \bar{x}_N - 0{,}2258\left(\bar{x}_P + \bar{x}^{s\cdot a}_P - \bar{x}^{s\cdot c}_P\right)\right]}{\bar{x}_P\left(\bar{x}^0_{P[]l_1} - 0{,}775\,\bar{x}^0_{Ca[]l_1} + 0{,}8157\,\bar{x}^0_{F[]l_1}\right)} \tag{13}$$

$$\Psi_{H_2O} = 1 - \frac{\bar{x}^0_{P[]l_1}\,\bar{x}_{H_2O}}{\bar{x}_P\left\{\left(1 - 3{,}1612\,\bar{x}^0_{P[]l_1} - 4{,}5\,\bar{x}^0_{N[]l_1} - 0{,}95\,\bar{x}^0_{Ca[]_{21}} - 1{,}0526\,\bar{x}^0_{F[]l_1} - \bar{x}^0_{A[]l_1}\right) + \frac{2\left(1 - \bar{x}^0_{NH_4NO_3[]l_2}\right)}{0{,}35\,\bar{x}^0_{NH_4NO_3[]l_2}}\left[\frac{\bar{x}^0_{P[]l_1}}{\bar{x}_P}\left(\bar{x}_N - 0{,}8235\,\bar{x}_{NH_3}\right) - \bar{x}^0_{N[]_{21}}\right]\right\}} \tag{14}$$

Tabelul 5

INTRARE						IESIRE
Faza	COMPOZITIA, $\bar{X}_{A_i}$ Fictivă	COMPOZITIA, $\bar{X}_{A_i}$ Reală	BILANTUL DE MASĂ	Faza	COMPOZITIA, $\bar{X}_{A_i}$ Fictivă	COMPOZITIA, $\bar{X}_{A_i}$ Reală	BILANTUL DE MASĂ
SOLUTIA MUMĂ $m_{[]_1}$	$\bar{X}^*_{N[]_1}$	$\bar{X}^*_{HNO_3} = 4{,}5(\bar{X}^*_{N[]_1} - 0{,}7\,\bar{X}^*_{Ca[]_1})$	$m^*_{HNO_3} = m^*_{[]_1}\bar{X}^*_{HNO_3}$	PASTĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT N - P	$\bar{x}_P$	$\bar{X}_{NH_4H_2PO_4} = \frac{m_{NH_4H_2PO_4}}{m_s}$	$m_{NH_4H_2PO_4} = 3{,}7096\,m^*_{[]_1}(\bar{X}^*_{P[]_1} - 0{,}775\,\bar{X}^*_{Ca[]_1} + 0{,}8158\,\bar{X}^*_{F[]_1})(1 - \eta_{NH_4H_2PO_4})$
	$\bar{X}^*_{Ca[]_1}$	$\bar{X}^*_{HF} = 1{,}0526\,\bar{X}^*_{F[]_1}$	$m^*_{HF} = m^*_{[]_1}\bar{X}^*_{HF}$		$\bar{x}_{Ca}$	$\bar{X}_{(NH_4)_2HPO_4} = \frac{m_{(NH_4)_2HPO_4}}{m_s}$	$m_{(NH_4)_2HPO_4} = 4{,}258\,m^*_{[]_1}[(\bar{X}^*_{P[]_1} - 0{,}775\,\bar{X}^*_{Ca[]_1} + 0{,}8158\,\bar{X}^*_{F[]_1})\eta_{NH_4H_2PO_4} + 0{,}2583(\bar{X}^*_{Ca[]_1} - 1{,}0526\,\bar{X}^*_{F[]_1})\eta_{CaHPO_4}]$
	$\bar{X}^*_{P[]_1}$	$\bar{X}^*_{H_3PO_4} = 3{,}1612\,\bar{X}^*_{P[]_1}$	$m^*_{H_3PO_4} = m^*_{[]_1}\bar{X}^*_{H_3PO_4}$		$\bar{y}_N$	$\bar{X}_{NH_4NO_3} = \frac{m_{NH_4NO_3}}{m_s}$	$m_{NH_4NO_3} = 5{,}7142\,m^*_{[]_1}\bar{X}^*_{N[]_1} + m^*_{[]_2}\bar{X}^*_{NH_4NO_3[]_2}$
	$\bar{X}^*_{F[]_1}$	$\bar{X}^*_{Ca(NO_3)_2} = 4{,}1\,\bar{X}^*_{Ca[]_1}$	$m^*_{Ca(NO_3)_2} = m^*_{[]_1}\bar{X}^*_{Ca(NO_3)_2}$		$\bar{x}_F$	$\bar{X}_{CaHPO} = \frac{m_{CaHPO_4}}{m_s}$	$m_{CaHPO_4} = 3{,}4\,m^*_{[]_1}(\bar{X}^*_{Ca[]_1} - 1{,}0526\,\bar{X}^*_{F[]_1})(1 - \eta_{CaHPO_4})$
	$\bar{X}^*_{A[]_1}$	$\bar{X}^*_{A[]_1}$	$m^*_{A[]_1} = m^*_{[]_1}\bar{X}^*_{A[]_1}$		$\bar{x}_{H_2O}$	$\bar{X}_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{m_{Ca_3(PO_4)_2}}{m_s}$	$m_{Ca_3(PO_4)_2} = 2{,}5833\,m^*_{[]_1}(\bar{X}^*_{Ca[]_1} - 1{,}0526\,\bar{X}^*_{F[]_1})\eta_{CaHPO_4}$
	$\bar{X}^*_{H_2O[]_1}$	$\bar{X}^*_{H_2O[]_1} = 1 - \sum \bar{X}^*_{A_i-1}$	$m^*_{H_2O[]_1} = m^*_{[]_1}\bar{X}^*_{H_2O}$		$\bar{x}_A$	$\bar{X}_{CaF_2} = \frac{m_{CaF_2}}{m_s}$	$m_{CaF_2} = 2{,}0526\,m^*_{[]_1}\bar{X}^*_{F[]_1}$
		$\sum \bar{X}^*_{A_i[]_1} = 1$	$m^*_{[]_1} = \sum m^*_{A[]_1}$		$\bar{x}_{NH_3}$	$\bar{X}_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_s}$	$m_{H_2O[]_1} = [m^*_{[]_1}(1 - 3{,}1612\,\bar{X}^*_{P[]_1} - 4{,}5\,\bar{X}^*_{N[]_1} - 0{,}95\,\bar{X}^*_{Ca[]_1} - 1{,}0526\,\bar{X}^*_{F[]_1} - \bar{X}^*_{A[]_1}) + m^*_{[]_2}(1 - \bar{X}^*_{NH_4NO_3[]_2})](1 - \psi_{H_2O})$
SOL. NH_4NO_3 $m_{[]_2}$	$\bar{X}^*_{NH_4NO_3}$	$\bar{X}^*_{NH_4NO_3[]_2}$	$m^*_{NH_4NO_3[]_2} = m^*_{[]_2}\bar{X}^*_{NH_4NO_3}$			$\bar{X}_{A'} = \frac{m_{A'}}{m_s}$	$m_{A'} = m^*_{[]_1}\bar{X}^*_{A[]_1}$
	$\bar{X}^*_{H_2O[]_2}$	$\bar{X}^*_{H_2O[]_2} = 1 - \bar{X}^*_{NH_4NO_3[]_2}$	$m^*_{H_2O[]_2} = m^*_{[]_2}\bar{X}^*_{H_2O}$				$m_s = m^*_{[]_1}[1 + 0{,}5484\,\bar{X}^*_{P[]_1} + 1{,}2142\,\bar{X}^*_{N[]_1} - 0{,}425\,\bar{X}^*_{Ca[]_1} + 0{,}474\,\bar{X}^*_{F[]_1} + 0{,}5483(\bar{X}^*_{P[]_1} - 0{,}775\,\bar{X}^*_{Ca[]_1} + 0{,}8158\,\bar{X}^*_{F[]_1})\eta_{NH_4H_2PO_4} + 0{,}2813(\bar{X}^*_{Ca[]_1} - 1{,}0526\,\bar{X}^*_{F[]_1})\eta_{CaHPO_4} - (1 - 3{,}1612\,\bar{X}^*_{P[]_1} - 4{,}5\,\bar{X}^*_{N[]_1} - 0{,}95\,\bar{X}^*_{Ca[]_1} - 1{,}0526\,\bar{X}^*_{F[]_1} - \bar{X}^*_{A[]_1}) + \ldots] + m^*_{[]_2}[1 - (1 - \bar{X}^*_{NH_4NO_3[]_2})\psi_{H_2O}]$
		$\sum \bar{X}^*_{A_i[]_2} = 1$	$m^*_{[]_2} = \sum m^*_{A_i[]_2}$			$\sum \bar{X}_{A_i} = 1$	
NH_3 GAZOS, $m_{[]_g}$	$\bar{X}^*_{NH_3[]_g}$	$\bar{X}^*_{NH_3[]_g} = 1$	$m^*_{[]_g} = m^*_{NH_3[]_g}$		$\bar{x}_{H_2O[]_g}$	$\bar{X}_{H_2O[]_g}$	$m_{H_2O[]_g} = [m^*_{[]_1}(1 - 3{,}1612\,\bar{X}^*_{P[]_1} - 4{,}5\,\bar{X}^*_{N[]_1} - 0{,}95\,\bar{X}^*_{Ca[]_1} - 1{,}0526\,\bar{X}^*_{F[]_1} - \bar{X}^*_{A[]_1}) + m^*_{[]_2}(1 - \bar{X}^*_{NH_4NO_3[]_2})]\psi_{H_2O}$
		$\bar{X}^*_{NH_3[]_g} = 1$	$m^*_{[]_g} = m^*_{NH_3[]_g}$	FAZA GAZOASĂ $m_{[]_g}$	$\bar{x}_{NH_3[]_g}$	$\bar{X}_{NH_3[]_g}$	$m_{NH_3[]_g} = m^*_{[]_1}[0{,}5483\,\bar{X}^*_{P[]_1} + 1{,}2142\,\bar{X}^*_{N[]_1} - 0{,}4249\,\bar{X}^*_{Ca[]_1} + 0{,}7744\,\bar{X}^*_{F[]_1} + 0{,}5483(\bar{X}^*_{P[]_1} - 0{,}775\,\bar{X}^*_{Ca[]_1} + 0{,}8158\,\bar{X}^*_{F[]_1})\eta_{NH_4H_2PO_4} + 0{,}2833(\bar{X}^*_{Ca[]_1} - 1{,}0526\,\bar{X}^*_{F[]_1})\eta_{CaHPO_4}]$
						$\sum \bar{X}_{A_i[]_g} = 1$	$m_{[]_g} = \sum m_{A_i[]_g}$
$m^*_T = m^*_{[]_1} + m^*_{[]_2} + m^*_{[]_g}$				FAZA GAZOASĂ $m_{[]_g}$	$m_T = m_s + m_{[]_g}$		

Tabelul 6

Mărimea măsurată	Punctul de control	U.M.	Valoarea numerică medie
Mărimi initiale			
Soluția mumă	▽		
Debit		t/24 ore	45,00
Compoziția			
$\bar{X}^o_{P[]_1}$		Functie masică	0,100
$\bar{X}^o_{Ca[]_1}$		— " —	0,035
$\bar{X}^o_{N[]_1}$		— " —	0,057
$\bar{X}^o_{F[]_1}$		— " —	0,020
$\bar{X}^o_{A[]_1}$		— " —	0,051
$\bar{X}^o_{H_2O[]_1}$		— " —	0,309
Soluția de azotat de amoniu	▽		
Debit		t/24 ore	44,50
Compoziția			
$X_{NH_4NO_3[]_2}$		Fracție masică	0,880
Amoniac gazos	▽		
Debit		t/24 ore	5,930
Pastă îngrășământ N P	▽		
$\bar{X}_P$		Fracție masica	0,051
$\bar{X}_{P_{s.a}}$		— " —	0,046
$\bar{X}_{P_{s.c}}$		— " —	0,004
$\bar{X}_N$		— " —	0,0239
$\bar{X}_{H_2O}$		— " —	0,1437
$\bar{X}_{NH_3}$		— " —	0,160

Tabelul 7

INTRARE			IEȘIRE			
Faza	Compoziția fictivă $\bar{X}_{A_i}$	Bilanțul de masă [t/24 ore]	Faza	Compoziția, $\bar{X}_{A_i}$ Fictivă	Compoziția, $\bar{X}_{A_i}$ Reală	Bilanțul de masa [t/24 ora]
	$\bar{X}^o_{P[]_1} = 0{,}100$	$m^*_{HNO_3} = 6{,}581$		$\bar{X}_P = 0{,}051$	$\bar{X}_{NH_4H_2PO_4} = 0{,}1374$	$m_{NH_4H_2PO_4} = 12{,}105$
	$\bar{X}^o_{Ca[]_1} = 0{,}035$	$m^*_{H_3PO_4} = 14{,}225$		$\bar{X}^{s.a}_P = 0{,}046$	$\bar{X}_{(NH_4)_2HPO_4} = 0{,}0383$	$m_{(NH_4)_2HPO_4} = 3{,}378$
	$\bar{X}^o_{N[]_1} = 0{,}057$	$m^*_{Ca(NO_3)_2} = 6{,}457$		$\bar{X}^{s.c}_P = 0{,}004$	$\bar{X}_{NH_4NO_3} = 0{,}6111$	$m_{NH_4NO_3} = 53{,}836$
	$\bar{X}^o_{F[]_1} = 0{,}020$	$m^*_{HF} = 0{,}947$		$\bar{X}_N = 0{,}239$	$\bar{X}_{CaHPO_4} = 0{,}0176$	$m_{CaHPO_4} = 1{,}552$
	$\bar{X}^o_{A[]_1} = 0{,}064$	$m^*_A = 2{,}895$		$\bar{X}_{H_2O} = 0{,}1437$	$\bar{X}_{Ca_3(PO_4)_2} = 0{,}500$	$m_{Ca_3(PO_4)_2} = 0{,}442$
	$\bar{X}^o_{H_2O[]_1} = 0{,}309$	$m^*_{H_2O} = 13{,}905$		$\bar{X}_{NH_3} = 0{,}16$	$\bar{X}_{CaF_2} = 0{,}0209$	$m_{CaF_2} = 1{,}846$
	—	$m^*_{[]_1} = 45{,}00$	Pastă îngrășământ N P		$\bar{X}_{H_2O[]} = 0{,}1437$	$m_{H_2O[]} = 12{,}620$
					$\bar{X}_{A'} = 0{,}026$	$m_{A'} = 2{,}295$
	$\bar{X}^*_{NH_4NO_3[]} = 0{,}88$	$m^*_{NH_4NO_3} = 39{,}160$		—	$\bar{X}_{A_i} = 1$	$m_s = 88{,}054$
	$\bar{X}^*_{H_2O[]} = 0{,}12$	$m^*_{H_2O[]_2} = 5{,}340$				
	$\sum \bar{X}^*_{A_i[]_2} = 1$	$m^*_{[]_2} = 44{,}500$	Faza gazoasă	$\bar{X}_{H_2O} = 0{,}9831$	$\bar{X}_{H_2O[]} = 0{,}9831$	$m_{H_2O[]} = 7{,}254$
				$\bar{X}_{NH_3} = 0{,}0199$	$\bar{X}_{NH_3[]_g} = 0{,}0199$	$m_{NH_3[]} = 0{,}124$
	$\bar{X}^*_{NH_3[]_g} = 1$	$m_{[]_g} = m_{NH_3[]_g} = 5{,}93$		—	$\sum \bar{X}_{A_i[]_g} = 1$	$m_{[]_g} = 7{,}378$
$m^*_T = 95{,}430$				$m_T = 95{,}432$		

În conformitate cu ecuaţiile (12)—(14), mărimile necesare pentru utilizarea modelelor matematice de bilanţ de masă sînt conţinutul de fosfor solubil în citrat ($\bar{x}_P^{s\cdot c}$) şi apă ($\bar{x}_P^{s\cdot a}$), umiditatea ($\bar{x}_{H_2O}$) şi conţinutul de azot total (x_N) şi azot amoniacal (x_{NH_3}) din pasta de îngrăşămînt obţinută după treapta a II-a de amonizare.

Ecuaţiile prezentate în tabelul 5, împreună cu ecuaţiile (12)—(14) reprezintă modelele matematice secundare de bilanţ de masă pentru procesul tehnologic amonizarea soluţiilor de acid fosforic.

2. Controlul procesului industrial de amonizare pe baza modelelor matematice de bilanţ de masă

Valabilitatea şi utilitatea modelelor matematice de bilanţ de masă se verifică prin experimentări pe o instalaţie industrială de îngrăşăminte complexe pe bază de nitrofosfaţi; fluxul procesului tehnologic şi punctele de măsură şi control pentru determinarea mărimilor necesare sînt prezentate în figura 1.

Pentru determinarea mărimilor necesare s-au utilizat metode de analiză standardizate [8, — 10]; valorile numerice ale mărimilor determinate, calculate ca valori medii a 30 de determinări experimentale, sînt prezentate în tabelul 6.

Utilizînd datele experimentale prezentate în tabelul 6 şi modelele matematice secundare de bilanţ de masă (tabelul 5 şi ecuaţiile 12—14), se calculează bilanţul real şi compoziţia exactă a pastei de îngrăşămînt N—P, rezultat în urma procesului de amonizare a soluţiilor de acid fosforic, calculele efectuîndu-se pe baza schemei logice prezentate în figura 2.

Rezultatele obţinute, prezentate în tabelul 7 şi figura 3, comparate cu valorile industriale, demonstrează că modelele matematice elaborate pot fi utilizate pentru controlul funcţionării reactoarelor industriale de amonizare şi că procesele de transformare luate în consideraţie descriu cantitativ procesul industrial.

3. Concluzii

— Se elaborează modelele matematice primare şi secundare de bilanţ de masă, exprimate în componente fictive şi în componente reale, şi se precizează numărul minim de determinări experimentale necesare pentru utilizarea acestora.

— Se efectuează cercetarea experimentală a procesului de amonizare într-o instalaţie industrială şi, pe baza măsurătorilor efectuate şi a modelelor matematice de bilanţ de masă, se calculează bilanţul real, stabilindu-se diagrama compoziţiei exacte a suspensiilor rezultate la amonizare.

— Pe baza rezultatelor obţinute se ajunge la concluzia că procesele de transformare luate în consideraţie descriu cantitativ procesul industrial de amonizare, şi modelele de bilanţ de masă elaborate pot fi utilizate pentru calculul riguros al bilanţului de masă şi al compoziţiei îngrăşămîntului rezultat după amonizare.

Notaţii

$m^0_{[]l}$ — debitul masic de fază lichidă iniţială, t/h;
n_{Ai} — numărul moli de component *Ai*;
η_{Ai} — gradul de transformare chimică a componentului *Ai*;
Ψ_{Ai} — gradul de transformare de fază a componentului *Ai*;
[] — indice de fază;
$\bar{x}_{Ai}$ — fracţia de masă a componentului *Ai*;
0 — iniţial;
fără indice-final;
l, *s*, *g*, susp. — lichid, solid, gaz, suspensie;
s. a. — solubil în apă;
s. c. — solubil în citrat.

Bibliografie

1. BERENYANOV B. A., J. Neorg. Him., 15, nr. 10, 1970, p. 2 831.
2. KINCSES, G. şi BALA, B Mag. Kem. Lap., 15, nr. 7, 1960, p. 288.
3. KOLAC, M. ş.a. Chem. Prüm., 16, nr. 9, 1966, p. 525.
4. DANKIEVICI, J. Przem. Chem., 46, nr. 1, 1967, p. 38
5. BLOUIN, G. M. ş.a. J. Agr. Food. Chem., 18, nr. 2, 1970, p. 313
6. HAGIU, C. Teză de doctorat, Inst. politehnic — Iaşi, 1980.
7. CALISTRU, C. şi LEONTE, C. Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
8. * * * STAS 8623/3—70.
9. LITEANU, C. Chimie analitică cantitativă, Ed. didactică şi pedagogică. Bucureşti, 1969.
10. WELCHER, F. J. (Ed) Standard methods of chemical analysis, Sixth edition, II, part B, Van Nostrand, Princetown, 1963.

Intrat în redacţie: 12.I.1982

brevete

CELULĂ DE ELECTROLIZĂ CU DIAFRAGMĂ PENTRU PRODUCEREA HIDROXIDULUI DE SODIU, A CLORULUI ŞI HIDROGENULUI

Brevet R.S.R. nr. 75907

Invenţia se referă la o celulă de electroliză cu diafragmă monopolară, pentru producerea hidroxidului de sodiu, clorului şi hidrogenului.

Celula de electroliză conform invenţiei este prevăzută cu un anod modulat în înălţime, avînd fante de evacuare a gazelor orizontale sau înclinate cu un unghi de 15°, intercalate între suprafeţele active. Catodul din plasă de oţel este amplasat în partea de jos a celulei, iar anodul avînd formă de pană este montat deasupra catodului, electrozii sînt înclinaţi faţă de verticală cu unghiuri de 5—10°, celula fiind acoperită cu un covor de cauciuc.

Aplicarea invenţiei aduce următoarele avantaje:

— evacuarea clorului în spatele anodului asigură creşterea suprafeţei active a electrozilor;

— asigură aceleaşi condiţii de lucru fiecărui element al electrodului, indiferent de înălţimea sa faţă de bază;

— asigură creşterea conductivităţii reale a electrolitului;

— permite apropierea electrozilor şi micşorarea căderii de tensiune în electrolit;

— montarea anozilor sub formă de complet anodic, deasupra completului catodic, permite acoperirea celulei cu un covor de cauciuc şi vibrarea completului anodic (degajarea bulelor de clor şi deci o micşorare a supratensiunilor).

Dosar Nr.: 95661 Int. Cl².: C25B9/00
Data înregistrării: 14.11.1978 Titular: Combinatul petrochimic — Borzeşti
Data publicării: 20.02.1981

VIRGIL PAMFIL
MIRCEA DELI
VIRGIL PAMFIL jr.

Sinteza ecuațiilor care corelează un set de date experimentale $(x_i ; y_i)$

C.Z. 681.3 : 51

Se prezintă un algoritm eficient pentru sinteza ecuațiilor care modelează datele experimentale $(x_i; y_i)$, a cărui funcționare este exemplificată prin implementarea pe un calculator Texas Instruments TI-59, a unui program bazat pe ecuația dreptei ca ecuație sursă. Sînt generate peste 500 noi ecuații de toate tipurile (lineare, hiperbolice, parabolice, exponențiale, logaritmice), dintre care ecuația cu cea mai bună precizie este numai arareori nesatisfăcătoare.

The paper presents an algorithmic procedure to derive equations fitting a set of experimental data points $(x_i; y_i)$. A programme written for Texas Instruments TI-59 minicomputer, provides more than 500 equations of all types (linear, hyperbolic, parabolic, exponential, logarithmic), so that, it is very unlikely one of them would not correspond to the given points.

Представлен эффективный алгоритм для синтеза уравнений, моделирующих экспериментальные данные $(x_i; y_i)$. Пригодность его демонстрируется имплементацией на калькулятор Texas Instruments TI—59 программы, основанной на уравнении прямой как первичнойе уравнение. Были выведены свыше 500 новых уравнений всех видов (линейные, гиперболические, параболические, экспоненциальные, логарифмические). Уравнение с наивысшей точностью редко является неудовлетворительным.

Corelațiile $y = f(x)$, stabilite experimental sub formă de tabele sau grafice, prezintă inconvenientul de a nu putea fi implementate pe calculator, fapt ce reclamă modelarea matematică a acestora. În acest scop se face apel la teoria analizei de regresie, care, în cazul general, conduce la ecuația polinomială:

$$y = a_1 + a_2 x + a_3 x^2 + \ldots + a_n x^{n-1} \qquad (1)$$

Coeficienții ecuației se determină prin metoda celor mai mici pătrate, iar gradul polinomului se stabilește în funcție de precizia dorită, care crește odată cu numărul de termeni. De cele mai multe ori, o precizie satisfăcătoare nu se obține decît mărind considerabil gradul polinomului (de ex. $n > 10$).

Un caz particular al ecuației (1) îl reprezintă ecuația dreptei, adică:

$$y = a_1 + a_2 x \qquad (2)$$

Operînd asupra acestei ecuații diverse schimbări de variabilă, pot fi generate ecuații nelineare capabile să modeleze mai exact anumite corelații obținute experimental. Astfel, de exemplu, făcînd substituția $x = \ln x$, ecuația (2) devine:

$$y = a_1 + a_2 \ln x \qquad (3)$$

Ing. VIRGIL PAMFIL, ing. MIRCEA DELI și ec. VIRGIL PAMFIL, jr. Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică—București.

Tot astfel, în ecuația (3), făcînd substituția $y = \ln y$, se obține:

$$\ln y = a_1 + a_2 \ln x \qquad (4)$$

Un algoritm bazat pe acest procedeu este publicat în [1] și include un număr de 5 ecuații diferite. Algoritmul publicat în [2] extinde la 12 numărul ecuațiilor, introducînd noi artificii matematice.

În scopul extinderii în continuare a numărului și diversității ecuațiilor, procedeul a fost generalizat sub forma unui algoritm de generare sistematică a ecuațiilor, mărind astfel corespunzător probabilitatea sintezei ecuației care corelează satisfăcător datele experimentale.

Asupra unei ecuații-sursă $y = f(x)$, se operează sistematic schimbări de variabilă cu ajutorul vectorului $V_{(m)}$, $m = 1$, M ale cărui elemente sînt funcții oarecare ale variabilelor ecuației sursă. Un astfel de vector poate avea un număr oricît de mare de elemente, dar pentru scopuri practice s-a dovedit satisfăcător vectorul cu următoarea structură:

$$V_{(m)} = |1;\ v;\ 1/v;\ v^{0,5};\ v^2;\ \ln v| \qquad (5)$$

unde v este variabila.

Ecuațiile (3) și (4) provin din schimbări de variabilă efectuate cu operantul „ln" asupra ecuației (2) consi-

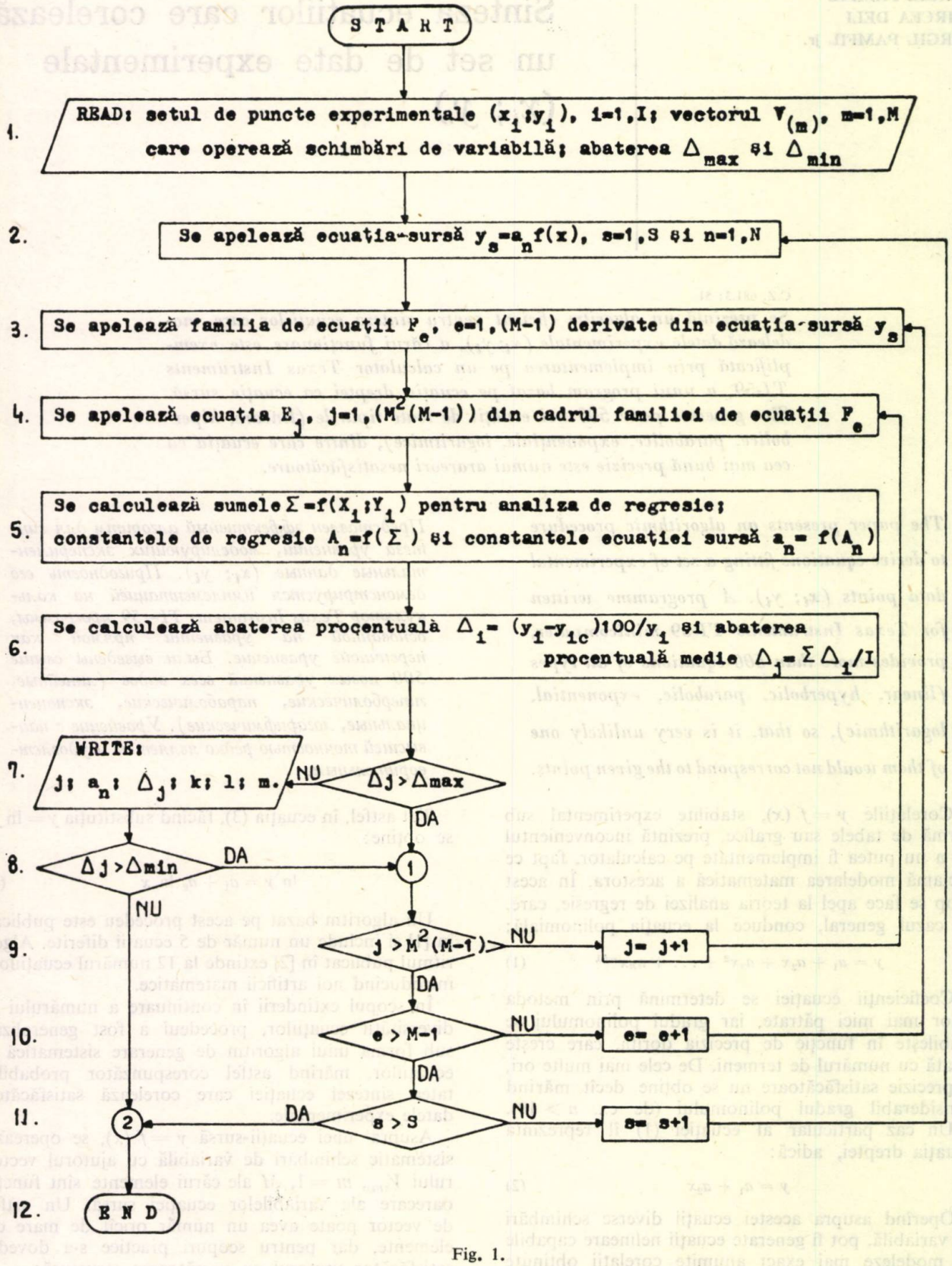


Fig. 1.

derată ecuație-sursă. O ecuație-sursă în forma sa generală este dată de expresia:

$$y_s = a_n f(x), \; n = 1, \; N \qquad (6)$$

unde a_n reprezintă constantele ecuației.

Ca ecuații-sursă se pot folosi ecuații polinomiale, hiperbolice, exponențiale, transcedente etc., dar pentru scopuri practice s-a dovedit eficientă folosirea următoarelor ecuații-sursă:

$$y = (a_1 + x)/(a_2 - x) \qquad (7)$$

$$y = (a_1 + x)/(a_2 + x) \qquad (8)$$

$$y = a_1 + a_2 x + a_3 x^2 \qquad (9)$$

$$y = (a_1 + a_2 x)/(1 + a_3 x) \qquad (10)$$

Tabelul 1

MATRICEA $Fe = 1$

	1	2	3	4	5	6
1	y	xy	y/x	$y\sqrt{x}$	yx^2	$y \ln x$
2	y/x	y	y/x^2	$y/\sqrt{x}$	yx	$y \ln x/x$
3	xy	x^2y	y	$yx\sqrt{x}$	yx^3	$yx \ln x$
4	$y/\sqrt{x}$	$y\sqrt{x}$	$y/x\sqrt{x}$	y	$yx\sqrt{x}$	$y \ln x\sqrt{x}$
5	y/x^2	y/x	y/x^3	$x/y\sqrt{x}$	y	$y \ln x/x^2$
6	$y/\ln x$	$xy/\ln x$	$y/x \ln x$	$y\sqrt{x}/\ln x$	$yx^2/\ln x$	y

Tabelul 2

000	GTO	040	1	080	20	120	CP	160	2	200	1	240	IFF	280	GTO	320	÷	360	NOP
1	A'	1	7	1	X^2	1	EQ	1	0	1	88	1	2	1	0	1	RC*	1	NOP
2	LBL	2	STO	2	X^2	2	2	2	EQ	2	X/T	2	2	2	50	2	00	2	NOP
3	A	3	07	3	STO	3	65	3	2	3	-	3	83	3	2	3	x	3	NOP
4	1	4	OP	4	21	4	+	4	72	4	X/T	4	X/T	4	2	4	1	4	=
5	7	5	28	5	$\sqrt{}$	5	1	5	2	5	+	5	RCL	5	0	5	0	5	RCL
6	STO	6	PGM	6	LNX	6	7	6	3	6	2	6	23	6	X/T	6	0	6	08
7	07	7	01	7	STO	7	=	7	EQ	7	2	7	Σ	7	RC*	7	=	7	X/T
8	2	8	SBR	8	22	8	STO	8	2	8	=	8	DSZ	8	00	8	|X|	8	1
9	6	9	CLR	9	OP	9	14	9	72	9	STO	9	7	9	-	9	OP	9	7
010	SUM	050	2	090	20	130	1	170	2	210	13	250	2	290	(	330	23	370	4
1	24	1	6	1	RC*	1	SUM	1	5	1	1	1	78	1	RC*	1	IFF	1	GE
2	STO	2	+	2	00	2	15	2	EQ	2	6	2	OP	2	13	2	3	2	4
3	00	3	2	3	NOP	3	RCL	3	2	3	SUM	3	12	3	÷	3	3	3	00
4	OP	4	x	4	STO	4	15	4	72	4	12	4	STO	4	RC*	4	80	4	X/T
5	23	5	RCL	5	23	5	X/T	5	2	5	RCL	5	16	5	12	5	SUM	5	PRT
6	RCL	6	03	6	IFF	6	7	6	6	6	08	6	X/T	6	x	6	01	6	ADV
7	03	7	=	7	1	7	EQ	7	EQ	7	X/T	7	STO	7	(	7	DSZ	7	ADV
8	÷	8	STO	8	2	8	2	8	2	8	5	8	15	8	RCL	8	7	8	ADV
9	.	9	00	9	30	9	72	9	72	9	GE	9	OP	9	16	9	2	9	R/S
020	9	060	INV	100	RCL	140	1	180	2	220	2	260	38	300	+	340	78	380	PRT
1	9	1	IFF	1	08	1	1	1	8	1	30	1	STF	1	RCL	1	RCL	1	OP
2	=	2	0	2	÷	2	EQ	2	EQ	2	RCL	2	2	2	15	2	24	2	28
3	R/S	3	0	3	5	3	2	3	2	3	12	3	GTO	3	x	3	X/T	3	GTO
4	X/T	4	67	4	=	4	72	4	72	4	X/T	4	A'	4	RC*	4	RCL	4	3
5	ST*	5	OP	5	INT	5	1	5	1	5	RCL	5	2	5	14	5	01	5	35
6	00	6	38	6	STO	6	3	6	STO	6	13	6	2	6	)	6	÷	6	OP
7	OP	7	1	7	15	7	EQ	7	12	7	EQ	7	STO	7	)	7	RCL	7	38
8	20	8	STO	8	RCL	8	2	8	x	8	2	8	14	8	NOP	8	03	8	RCL
9	X/T	9	17	9	08	9	72	9	6	9	72	9	GTO	9	NOP	9	=	9	08
030	ST*	070	RC*	110	÷	150	1	190	=	230	RC*	270	1	310	NOP	350	CE	390	PRT
1	00	1	00	1	5	1	4	1	GE	1	12	1	33	1	NOP	1	3	1	RCL
2	OP	2	STO	2	=	2	EQ	2	2	2	÷	2	4	2	NOP	2	65	2	15
3	20	3	18	3	INV	3	2	3	02	3	RC*	3	SUM	3	NOP	3	STO	3	PRT
4	DSZ	4	1/X	4	INT	4	72	4	1	4	13	4	08	4	NOP	4	24	4	RCL
5	7	5	STO	5	x	5	1	5	SUM	5	=	5	GTO	5	NOP	5	GTO	5	16
6	0	6	19	6	5	6	9	6	12	6	PRD	6	3	6	NOP	6	3	6	PRT
7	14	7	1/X	7	=	7	EQ	7	RCL	7	23	7	65	7	NOP	7	88	7	RCL
8	LBL	8	$\sqrt{}$	8	STO	8	2	8	12	8	RC*	8	STF	8	NOP	8	NOP	8	24
9	A'	9	STO	9	16	9	72	9	GTO	9	14	9	1	9	=	9	NOP	9	PRT
																		400	4
																		1	STO
																		2	24
																		403	RST

şi ecuaţia dreptei sub forma relaţiei (2), menţionată anterior.

O primă extindere a numărului de ecuaţii se realizează prin înlocuirea membrului stîng al ecuaţiei-sursă cu elementele vectorului $V_{(m)}$, din care se exceptează primul (cifra 1). În acest mod, se obţine un număr de $e = M - 1$ ecuaţii (în care este inclusă şi ecuaţia-sursă), din care, prin alte schimbări de variabilă, se pot genera tot atîtea familii F_e de ecuaţii. Astfel, de exemplu, din ecuaţia-sursă (2) derivă, prin substituţia $y = \ln y$, o nouă ecuaţie, în timp ce ecuaţia (4) aparţine familiei acestei noi ecuaţii.

Fiecare familie F_e de ecuaţii cuprinde un număr $E = M^2(M-1)$ de ecuaţii, generate astfel:

1) partea stîngă a ecuaţiei (y; $1/y$; $y^{0,5}$; y^2; $\ln y$; ş.a., după caz), se multiplică succesiv cu elementele vectorului $V_{(m)}$, rezultînd prima linie ($1 = 1$) a matricei F_e arătată în tabelul 1;

2) fiecare element din prima linie a matricei F_e generează coloanele $k = 1, M$ prin diviziune succesivă cu elementele vectorului $V_{(m)}$. Cele M^2 elemente ale matricei F_e astfel constituită reprezintă partea stîngă a familiei de ecuaţii;

3) fiecărui element al matricei F_e îi corespund cîte $M-1$ structuri distincte în partea dreaptă a ecuaţiei, obţinute prin substituţia variabilei x, succesiv cu elementele vectorului $V_{(m)}$, din care se exceptează primul (cifra 1), rezultînd deci în total $E = M^2(M-1)$ ecuaţii aparţinînd aceleiaşi familii F_e.

Examinînd matricea F_e (tabelul 1) se constată că nu toate elementele ei sînt distincte. Algoritmul este astfel conceput încît efectuează analiza de regresie numai pentru ecuaţiile corespunzătoare elementelor distincte.

Monitorizarea ecuaţiilor şi eliminarea celor care se repetă este asigurată prin relaţii de recurenţă şi blocuri decizionale corespunzătoare.

Algoritmul elaborat are caracter general, activităţile acestuia fiind descrise în schema-bloc (fig. 1).

Valorile X_i care se introduc în analiza de regresie pentru ecuaţia curentă $j = 1$, $M^2(M-1)$ (blocul 5) se obţin substituind variabila v a vectorului $V_{(m)}$ prin valoarea x_i din setul de date iniţial.

Valorile Y_i se calculează cu relaţia:

$$Y_i = y_i V_{(k)}/V_{(l)} \qquad (11)$$

unde

k; l reprezintă coloana şi, respectiv, linia elementului Y din matricea F_e.

Parametrii k, l, m se determină prin rezolvarea sistemului de ecuaţii de recurenţă (12), (13) şi (14):

$$j = (M-1)(M(k-1) + l - 1) + m - 1 \qquad (12)$$

$$l = (j/(M - 0{,}99))_{\text{INT}} - M(k-1) + 1 \qquad (13)$$

$$m = j - (M-1)\,(j/(M - 0{,}99))_{\text{INT}} + 1 \qquad (14)$$

unde, subscrisul INT denotă că se foloseşte partea întreagă a valorii.

Relaţiile de calcul al constantelor de regresie $A_n = f(\Sigma)$ sînt specifice ecuaţiei-sursă folosite, iar constantele ecuaţiei de regresie $a_n = f(A_n)$ sînt calculate prin relaţii adecvate incluse în program. Pentru ecuaţiile-sursă (2), (9) şi (10) $a_n = A_n$, iar pentru ecuaţiile-sursă (7) şi (8) relaţiile de transformare sînt: $a_1 = A_2/A_1$ şi $a_2 = 1/A_1$. În cazul altor eventuale ecuaţii-sursă relaţiile de tipul $a_n = f(A_n)$ se determină corespunzător (alte exemple în [2]).

Analiza preciziei cu care ecuaţia E_j modelează setul de date se efectuează calculînd abaterea procentuală a fiecărui punct Δ_i şi abaterea procentuală medie Δ_j (blocul 6).

Sînt posibile mai multe situaţii:

a) a fost găsită o ecuaţie care corelează punctele de referinţă (x_i; y_i) cu o abatere mai mică decît abaterea minimă impusă ($\Delta_j < \Delta_{\min}$), în care caz activităţile algoritmului se încheie (blocurile 7, 8 şi 12);

b) ecuaţia E_j are o abatere mai mică decît abaterea impusă ca maximă ($\Delta_j < \Delta_{max}$), în care caz după scrierea rezultatelor se trece automat la ecuaţia următoare (blocurile 7—9);

c) niciuna dintre ecuaţiile E_j ale familiei de ecuaţii F_e nu are o abatere $\Delta_j < \Delta_{\min}$, în care caz se apelează la o nouă familie de ecuaţii (blocurile 7—10);

d) niciuna dintre familiile de ecuaţii F_e derivată din aceeaşi ecuaţie-sursă nu conduce la o ecuaţie cu abaterea $\Delta_j < \Delta_{\min}$, în care caz se apelează la o nouă ecuaţie-sursă (blocurile 7—11);

e) au fost încercate toate ecuaţiile-sursă y_s, în care caz activităţile algoritmului se încheie (blocurile 7—12). În acest moment, din lista ecuaţiilor (blocul 7) care se încadrează în abaterea maximă impusă, se alege ecuaţia cu cea mai mare precizie (cel mai mic Δ_j), care se consideră ecuaţia optimă.

Activităţile algoritmului, cu excepţia celei corespunzătoare blocului 11, au fost programate pe un calculator Texas Instruments TI-59, folosind ca ecuaţii-sursă ecuaţiile (2), (7—10) şi altele (tabelul 1). Schema logică care are o structură identică indiferent de ecuaţia-sursă utilizată este prezentată în figura 2.

Pentru exemplificare, se prezintă programul care are la bază ecuaţia-sursă (2). Instrucţiunile programului — listate în tabelul 2 — execută activităţile corespunzătoare blocurilor 0, 1, ... 9, din schema-bloc,

Tabelul 3

INSTRUCŢIUNI ÎN PROGRAMUL POL-1. PENTRU SCHIMBAREA FAMILIEI DE ECUAŢII F_e, CU AJUTORUL OPERANZILOR VECTORULUI $V_{(m)}$.

PGM.	PROG. SURSA	OPERANDUL			
		$1/y$	y	y^2	$\ln y$
093	NOP	$1/X$	X	X^2	LNX
308	NOP			CP	GE
309	NOP			X/T	3
310	NOP			GE	64
311	NOP			3	X/T
312	NOP			64	+/−
313	NOP			X/T	GE
314	NOP				3
315	NOP				64
316	NOP				X/T
317	NOP				INV
318	NOP	$1/X$	X^2	X	LNX

Tabelul 4

ALOCAREA REGISTRELOR DE DATE

R	DATA	R	DATA	R	DATA
00	adresare indirectă	10	ΣXY^2;	20	$\sqrt{x}$; M_3
01	ΣY	11	ΣX^2Y^2; ΣX^4	21	x^2
02	ΣY^2	12	k	22	ln x; X
03	i; N	13	l	23	y; Y
04	ΣX	14	m	24	j; max
05	ΣX^2	15	n; A; a_2	25	C; a_3
06	ΣXY	16	h; B; a_1	26	x_1
07	contor (i)	17	1	27	y_1
08	j	18	x; M_1	28	x_2
09	ΣX^2Y; ΣX^3	19	$1/x$; M_2	29...59	y_2; $x_3 \cdots y_{17}$

Tabelul 5

DATE DE INTRARE (SETUL DE PUNCTE x_i; y_i).

i	x_i	y_i
1	0,467	12922,000
2	0,481	12828,602
3	0,584	12392,500
4	0,584	12401,398
5	0,620	12282,801
6	0,550	12504,801
7	0,446	13036,699
8	0,615	12312,301
9	0,570	12445,398
10	0,633	12242,801
11	0,649	12171,102
12	0,627	12251,102
13	0,404	13309,898
14	0,540	12549,699
15	0,564	12454,398
16	0,575	12418,801
17	0,595	12343,898

Tabelul 6

REZULTATE

j	k	l	m	a_1	a_2	Δj
2	1	1	3	1204,765	10329,406	0,07071
5	1	1	6	−2336,085	11144,082	0,16354
11	1	3	2	10333,423	1202,537	0,07019
17	1	4	3	6229,651	5544,589	0,07018
44	2	3	5	11463,152	313,893	0,11907
46	2	4	2	5531,373	6237,000	0,07022
48	2	4	4	8017,133	3346,897	0,10796
164	6	3	5	5679,302	−5825,000	0,16790

(fig. 1). pentru familia de ecuații F_1 (pentru $e = 1$, $y = y$, pentru $e = 2$, $y = 1/y$ ş.a.m.d.), derivată din ecuația-sursă (2). Pentru celelalte familii de ecuații $e = 2$, $(M-1)$, se modifică corespunzător instrucțiunile NOP din programul de bază, aşa cum se arată în tabelul 3. Comanda START se realizează prin apăsarea tastei A, după care, la mesajele date de calculator de forma i, iii . . ., unde $i = 1$, N se introduc perechile de puncte (x_i; y_i) astfel: ENTER x_i; X/T; ENTER y_i; R/S. Alocarea registrelor de date este arătată în tabelul 4. Tabelul 5 cuprinde datele de intrare (un set de 17 puncte) extrase din exemplul folosit în [2].

Impunînd condiția ca abaterea procentuală medie să nu depăşească 1% adică, $\Delta_{max} = 1$, au fost obținute 29 de ecuații aparținînd familiei $F_{e=1}$, derivată din ecuația-sursă (2), dintre care unele pentru exemplificare — sînt arătate în tabelul 6. Conform acestui tabel, cea mai bună ecuație (care are cea mai mică abatere) este ecuația E_{17}, urmată de E_2, E_{48}, E_{44}, şi E_{164}. Partea stîngă a ecuației E_{17} o constituie elementul $Y_{1,4}$ ($k = 1$; $l = 4$) al matricei F_e (tabelul 1), iar variabila x din partea dreaptă a ecuației se înlocuieşte cu elementul $m = 3$ al vectorului $V_{(m)}$ adică:

$$y\sqrt{x} = a_1 + a_2/x \text{ sau: } y = \sqrt{x}\,(6230{,}65 + 5544{,}59/x) \quad (15)$$

Tot astfel pentru E_2:

$$y = 1204{,}76 + 10329{,}4/x \quad (16)$$

Tabelul 7

PROGRAME PENTRU MODELAREA MATEMATICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Nr. crt.	Ecuația sursă	COD PGM.
1	$y = a_1 + a_2x$	POL. 1
2	$y = (a_1 + x)/(a_2 - x)$	RAP. 1
3	$y = (a_1 + x)/(a_2 + x)$	RAP. 2
4	$y = a_1 + a_2x^2$	DIV. 1
5	$y = (a_1 + a_2x)^{0,5}$	DIV. 2
6	$y = a_1 + a_2/x$	DIV. 3
7	$y = x^2/(a_1 + a_2x)$	DIV. 4
8	$y = 1/(a_1 + a_2x)$	DIV. 5
9	$y = a_1 + a_2\ln x$	DIV. 6
10	$y = x/(a_1 + a_2x)$	DIV. 7
11	$y = a_1xa^2$	EXP. 1
12	$y = a_1 \exp^{a_2x}$	EXP. 2
13	$y = (a_1 + a_2x)/(1 + a_3x)$	HYP. 1
14	$y = a_1 + a_2x + a_3x^2$	POL. 2

SINTEZA ECUATIILOR CARE CORELEAZA UN SET DE DATE EXPERIMENTALE (x_i, y_i).

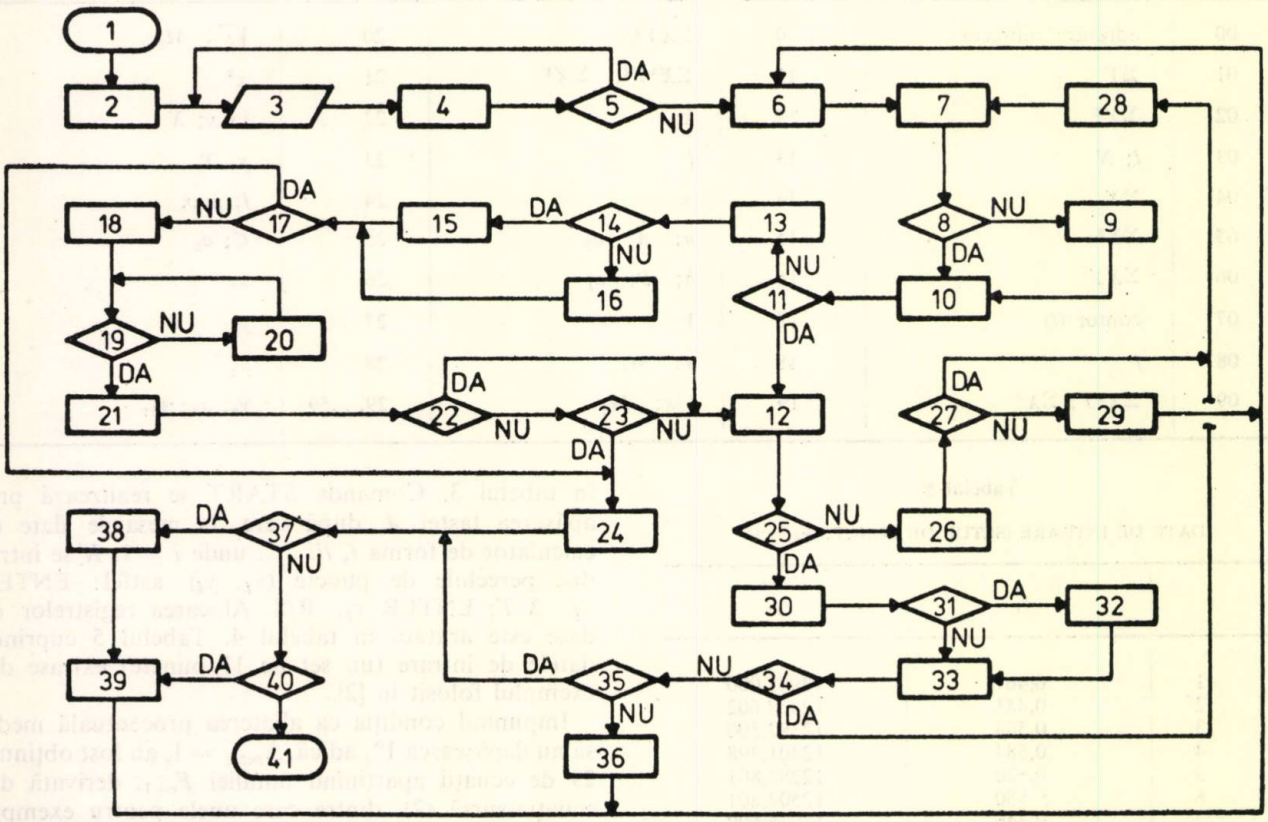


Fig. 2. SCHEMA LOGICĂ

1. START A; 2. $i = I$; registrul $R_x = 26$; $\Delta_{max} = 26$; 3. ENTER x_i; X/T; y_i; 4. STO x_i (în R_x); $R_y = R_x + 1$; STO y_i (în R_y); $R_x = R_y + 1$; 5. DSZ i; 6. $i = I$; $j = j + 1$; CLR registrul T și $R_{01} - R_{06}$; 7. $R_x = 2I + 26$; 8. IFF 0; 9. $j = j - 1$; 10. $V_{(m)} = |1; x; 1/x; x^{0,5}; x;^2 \ln x|$; $R_y = R_x + 1$; $y = f(y_i)$; 11. IFF 1; 12. $Y = f_1(x,y)$ $X = f_2(x, y)$; 13. $n = (j/5)_{INT}$; $h = 5(5/j)_{INVINT}$; 14. $h = 0$; 15. $m = 22$; 16. $m = h + 17$; $n = n + 1$; $17n = 7$; 11; 13; 14; 19; 20; 23; 25; 26 sau 28; 18. $k = 1$; 19. $6k \geqslant n$; 20. $k = k + 1$; 21. $l = n - 6k + 22$; $k = k + 16$; 22. $j \geqslant 5$; 23. $k = 1$; 24. $j = j + 4$; 25. IFF 2; 26. $\Sigma = f(X_i, Y_i)$; $i = i + 1$; 27. DSZ i; 28. STF 1; 29. $A_n = f(\Sigma)$; $a_n = f(A_n)$; $j = j - 1$; STF 2; 30. $\Delta_i = 100(y - y_c)/y$; $i = i + 1$; 31. IFF 3; 32. PRT$|\Delta_i|$; $j = j + 1$; 33. $\Delta_j = \Sigma|\Delta_i|I$; 34. DSZ i; 35. $\Delta_j \geqslant \Delta_{max}$; 36. $\Delta_{max} = \Delta_j$; STF 0; STF 3; 37. IFF 3; 38. PRT rezultate; 39. CFG 0,1,2, și 3; 40. $174 \geqslant j$; 41. END.

Ecuația (16) are avantajul de a fi mai simplă decît ecuația (15), fără a pierde sensibil din precizie.

În exemplul considerat, obținîndu-se rezultate satisfăcătoare pe baza unei singure familii de ecuații, nu a mai fost necesară explorarea și a altor familii de ecuații sau a altor ecuații-sursă.

Concluzii

O familie de ecuații generată prin algoritmul prezentat include un număr mare de ecuații de structură diferită (de exemplu, pentru $M = 6$, $E_j = 180$), comparativ cu numai 5 sau 12 ecuații disponibile, conform [1] și [2].

Numărul ecuațiilor poate fi extins după necesitate, folosind mai multe familii de ecuații și mai multe ecuații-sursă. De cele mai multe ori, sinteza unei ecuații satisfăcătoare se obține investigînd o singură familie de ecuații derivată dintr-o ecuație-sursă oarecare, prin implementarea algoritmului pe un calculator de capacitate mică, de tipul Texas Instruments TI-59.

Implementarea algoritmului pe un calculator de capacitate mai mare îi mărește corespunzător eficiența, micșorînd concomitent timpul de execuție.

Algoritmul poate fi adaptat pentru modelarea unor funcții de două și trei variabile, de forma $y = f(x_1; x_2)$ și, respectiv, $y = f(x_1; x_2; x_3)$, așa cum se va prezenta într-o altă lucrare.

Bibliografie

1. VOLK, W., Chem. Engng., apil. 23, 1979, p. 128.
2. DELIQVET, A., Hydroc. Process., mart. 1979, p. 139.

Intrat în redacție: 27.I.1983

RAUL MIHAIL
GRIGORE BOZGA
ALEXANDRU ISOPESCU
MIHAI GEORGESCU

Studiul cocsării la piroliza termică a butanului

C.Z. 547.214: 662.749.2

La un model analitic al reactorului de piroliză, bazat pe un model cinetic convenţional, se ataşează o ecuaţie diferenţială de depunere a cocsului. Simulările efectuate în condiţii de operare industrială, au condus la rezultate satisfăcătoare. Se remarcă în particular influenţa compoziţiei amestecului de reacţie şi, respectiv, a depunerii cocsului, asupra coeficientului global de transfer termic prin peretele reactorului.

To an analytical model of the pyrolysis reactor, based on a conventional molecular kinetic model, a differential equation describing coke laiding down was attached. The simulations carried out in industrial operating conditions lead to satisfactory results. The influence of pyrolysis gas composition and coke deposition on overall heat transfer coefficient through reactor wall was particularly observed.

К аналитической модели реактора пиролиза. основанной на общепринятой кинетической модели прилагается дифференциальное уравнение отложения кокса. Симулирование, проведенное в условиях промышленного режима привело к удовлетворительным результатам. Отмечается, в частности, влияние состава реакционной смеси и, соответственно отложения кокса на общий коэффициент передачи тепла через стены реактора.

La piroliza termică a hidrocarburilor, au loc fenomene secundare de formare a cocsului, care se depune pe suprafaţa internă a reactorului, mărind astfel pierderea de presiune şi reducînd intensitatea transferului termic.

Cu toată importanţa practică deosebită a cunoaşterii fenomenului de cocsare, pînă în prezent au fost publicate puţine lucrări referitoare la studiul cineticii acestuia. Cauza ar putea-o constitui atît complexitatea fenomenului fizico-chimic, cît şi dificultatea determinărilor experimentale în condiţii apropiate de cele întîlnite în reactoarele industriale.

Lucrarea are ca obiectiv studiul teoretic al fenomenului de cocsare, particularizat la piroliza butanului. Modelul cinetic utilizat pentru simularea procesului de piroliză este un model molecular convenţional.

Rezultatele obţinute descriu satisfăcător comportarea în timp a unui reactor industrial.

Mecanismul şi cinetica cocsării

Majoritatea hidrocarburilor se pot descompune termic la echilibru în carbon şi hidrogen. Date cantitative referitoare la energiile de activare ale acestor reacţii sînt prezentate în lucrările [5 şi 6].

Formarea cocsului la piroliza *n*-octanului pe intervalul de temperatură de 700—800°C şi timpi spaţiali de aproximativ 1 s a fost studiată de S h a h [7].

Viteza de cocsare a fost obţinută prin cîntărirea reactorului înainte şi după desfăşurarea procesului, obţinîndu-se doar o valoare globală a acesteia.

Identificarea mecanismului cocsării necesită, însă, cunoaşterea distribuţiei grosimii stratului de cocs în lungul serpentinei de reacţie. Singura lucrare în care s-a determinat experimental această distribuţie este cea publicată de F r o m e n t şi S u n d a r a m [5], în care s-a studiat piroliza propanului. Expresiile cinetice deduse din datele experimentale au permis (în lucrarea citată) simularea acceptabilă a operării unui reactor industrial.

Rezultate cantitative referitoare la cocsarea reactorului de piroliză a etanului au fost publicate de L i c h t e n s t e i n [1], P e t r y s c h u k şi J o h n s o n [2], L i şi J o h n s o n [3].

O serie de alte lucrări prezintă, mai ales, aspecte calitative rezultate din studii privind unele instalaţii industriale [4, 6, 10].

În lucrările menţionate, se formulează mai multe ipoteze referitoare la mecanismul formării cocsului. Unele dintre ele presupun că acesta rezultă prin reacţii, la suprafaţa peretelui, între molecule şi radicali, altele susţin că acesta ia naştere prin reacţii

Prof. dr. ing. RAUL MIHAIL, ing. GRIGORE BOZGA, Institutul politehnic-Bucureşti. Facultatea de utilaje şi ingineria proceselor chimice.
Ing. ALEXANDRU ISOPESCU, Centrul de calcul al industriei chimice—Bucureşti.
Ing. MIHAI GEORGESCU, Combinatul petrochimic-Piteşti

între radicali, în filmul laminar de gaz sau chiar în interiorul fazei gazoase [4, 6, 11].

În multe lucrări, se semnalează viteza mai mare a formării cocsului în prima perioadă de operare, fenomen explicat prin efectul catalitic pe care l-ar avea suprafaţa metalică a serpentinei de reacţie. După această perioadă, viteza de cocsare scade, tinzînd să se stabilizeze la o valoare constantă în timp. Cocsul format în această ultimă perioadă este foarte probabil cocs termic, format ca urmare a unor reacţii omogene [7].

Principalii factori care influenţează viteza de cocsare în reactoare industriale sînt:

— compoziţia amestecului de hidrocarburi supus pirolizei;

— raportul abur/hidrocarbură;

— presiunea de lucru;

— diametrul şi lungimea reactorului;

— caracteristicile de transfer termic şi de masă ale sistemului de reacţie;

— încărcarea termică a reactorului.

Studiile efectului diluării cu abur a amestecului de reacţie au arătat un efect de reducere a vitezei globale de cocsare odată cu creşterea raportului abur/hidrocarbură [2, 3]. Explicaţia constă atît în reducerea timpului de reacţie, cît şi în scăderea concentraţiei precursorilor cocsului în amestecul de reacţie.

În ceea ce priveşte reacţia dintre cocs şi abur, aceasta este de multe ori neglijată, datorită ponderii mici pe care o are în ansamblul procesului [3, 5].

Presiunea de lucru favorizează cocsarea, datorită creşterii concentraţiilor precursorilor cocsului în amestec. Din acest motiv, operarea reactorului se face menţinînd presiunea de alimentare la valoarea ce asigură presiunea minimă impusă tehnologic la ieşire [3—5].

Căderea de presiune este mai accentuată la serpentine de diametre mici, astfel că în aceste cazuri piroliza este întreruptă, mai ales, datorită căderilor excesive de presiune şi nu atît datorită depăşirii limitei superioare admisibile a temperaturii peretelui (cum este cazul la reactoarele de diametre mai mari).

Datorită complexităţii mecanismului cocsării, pînă în prezent nu s-a reuşit formularea unei expresii cinetice conformă cu mecanismul real. Majoritatea autorilor utilizează un model cinetic molecular convenţional, în care printre produsele de reacţie apare şi cocsul [1—3, 5, 8]. O astfel de abordare s-a urmat şi în această lucrare.

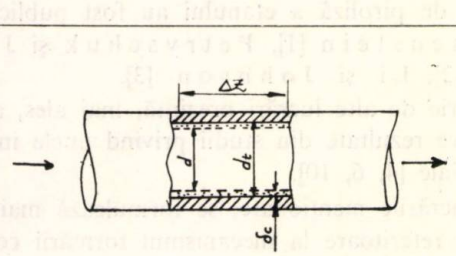


Fig. 1. Secţiune în ţeava serpentinei de reacţie a cuptorului de piroliză.

Formarea cocsului la piroliza butanului

Pentru a descrie atît formarea cocsului, cît şi restul procesului fizico-chimic de piroliză, se va utiliza modelul cinetic propus de Andrews şi Pollock [9].

Faţă de acest model, s-a mai luat în consideraţie reacţia de formare a cocsului din acetilenă, pentru care în literatură se raportează energii de activare mai mici decît la alte reacţii de descompunere termică posibile [6].

Pentru a ajunge la o relaţie de calcul al grosimii stratului de cocs depus, se vor lua în consideraţie ipotezele [1, 5, 8]:

— cocsul se depune uniform în direcţie radială, chiar în punctul de formare;

— nu întreaga cantitate de cocs format se depune pe peretele reactorului (o parte este antrenată de gaz şi se depune în celelalte utilaje din aval);

— reacţia are loc la temperatura fazei gazoase.

Ecuaţia de formare a stratului de cocs se obţine, în aceste condiţii, considerînd o porţiune de serpentină, de lungime Δz (fig. 1).

Cantitatea de cocs formată într-un interval de timp $\Delta\tau$ este dată de expresia:

$$\Delta m_c = \frac{\pi d^2}{4} \cdot \Delta z \cdot v_{mc} \tag{1}$$

$$V_{mc} = M_c \cdot v_{Rc} \tag{2}$$

(elementele $\Delta\tau$ şi Δz se aleg suficient de mici pentru a putea presupune v_{Rc} constant),
iar volumul stratului depus:

$$\Delta V = \frac{\Delta m_c}{\rho_c} \varphi \tag{3}$$

În ipotezele formulate, stratul va avea o geometrie cilindrică, astfel că:

$$\Delta V = \pi \cdot d \cdot \Delta\delta_c \cdot \Delta z \tag{4}$$

Din (2), (3) şi (4), se obţine la limită:

$$\frac{\partial \delta_c}{\partial \tau} = \varphi \frac{M_c v_{Rc}}{4\rho_c} (d_t - 2\delta_c) \tag{5}$$

Pentru un punct dat în lungul serpentinei, caracterizat printr-o coordonată de lungime z, dacă se poate admite că viteza de formare a cocsului rămîne aproximativ constantă în timp, ecuaţia (5) permite calculul grosimii stratului de cocs format pe întreaga durată de operare τ, dintre două decocsări succesive:

$$\delta_c(z) = d_t [1 - \exp(-\alpha\tau)]/2.$$

$$\alpha = \varphi M_c v_{Rc}/2\rho_c \tag{6}$$

În cazurile în care variaţiile în timp ale vitezei de cocsare sînt semnificative, perioada de operare poate fi divizată în intervale $\Delta\tau$, pe care aceasta este aproximată constantă. Grosimea stratului depus pe un astfel de interval se calculează cu relaţia:

$$\delta_{c,\tau+\Delta\tau} = \frac{1}{2} [d_t - (d_t - 2\delta_{c,\tau}) \exp(-\alpha \cdot \Delta\tau)] \tag{7}$$

care este, de asemenea, o formă integrală a ecuaţiei (5).

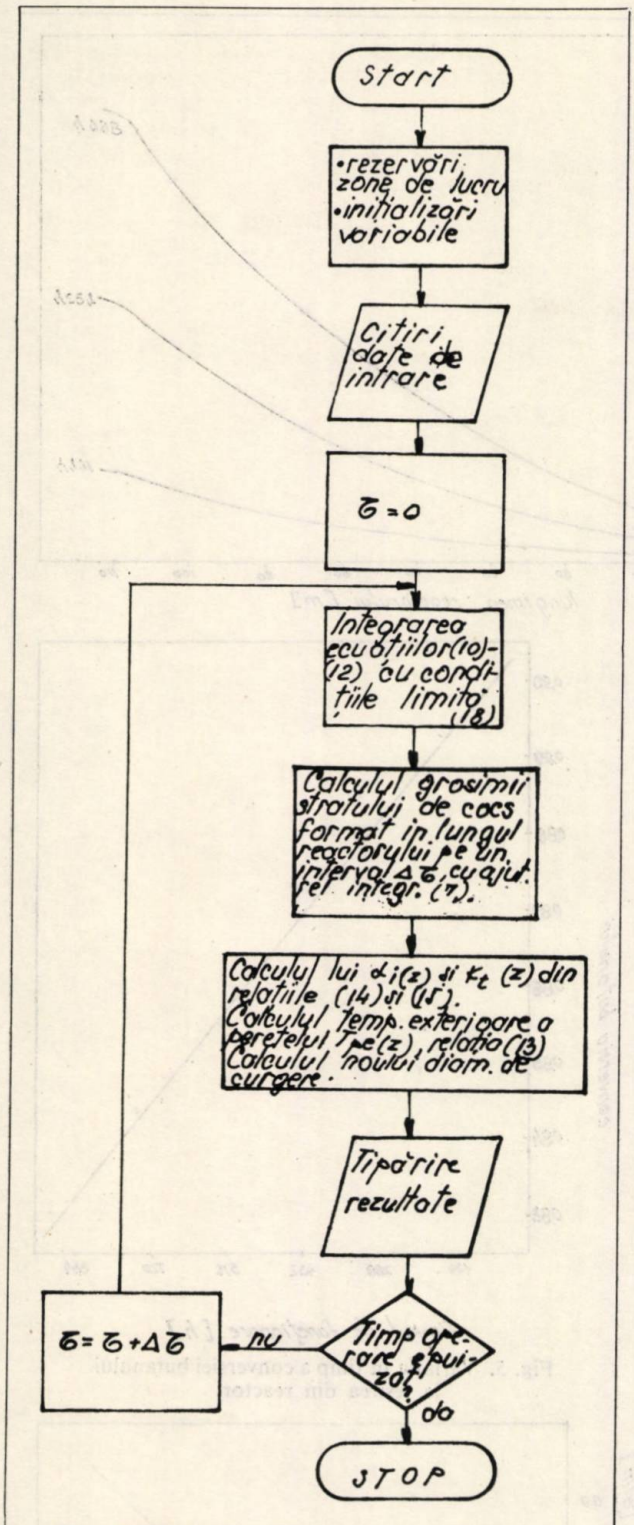


Fig. 2. Schema logică a programului de calcul.

Modelul matematic al reactorului

Curgerea amestecului de reacție fiind puternic turbulentă, se pot neglija variațiile de temperatură și de compoziție pe direcția transversală a reactorului. Din același motiv, se poate considera că transportul convectiv de substanță și căldură este predominant, regimul de curgere fiind apropiat celui de tip deplasare totală.

Modelul matematic al reactorului se constituie din ecuațiile de bilanț masic, termic, ecuația de variație a presiunii și, respectiv, cea de formare a cocsului.

Bilanțul masic pentru o specie chimică „J" se exprimă prin ecuația:

$$\frac{\partial c_j}{\partial \tau} + \frac{\partial (w c_j)}{\partial z} = \sum_{i=1}^{r} (\beta_{ij} v_{Ri}) \quad J = 1, 2, \ldots n \tag{8}$$

iar bilanțul termic:

$$\frac{\partial (\rho c_p T)}{\partial \tau} + \frac{\partial (w \cdot \rho \cdot c_p \cdot T)}{\partial z} = \frac{4}{d_t} K_{T(z)} [T_{pe(z)} - T] - \\ - S \sum_{i=1}^{r} (v_{Ri} \Delta H_i) \tag{9}$$

Căderea de presiune se calculează cu ecuația Fanning, adusă în forma [12]:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = - \frac{0{,}184}{2(\pi/4)^{1,8} (3600)^{1,8}} \cdot \frac{D_m^{1,8} \cdot R \cdot \eta_g \cdot T}{d^{4,8} \cdot M_g \cdot p} \tag{10}$$

Procesul de piroliză este descris, astfel, de sistemul de ecuații diferențiale (5), (8), (9) și (10). Întrucît durata de operare este infinit mai mare decît timpul de staționare în zona de reacție (sub o secundă), termenii ce exprimă acumularea în ecuațiile (8) și (9) pot fi neglijați.

De asemenea, pentru a reduce din numărul ecuațiilor de bilanț masic (8), acestea se exprimă sub forma ecuațiilor de variație a conversiilor molare ale celor r reacții chimice ale modelului cinetic, în lungul reactorului [12].

Ecuațiile (8) și (9) se transcriu în forma:

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial z} = \frac{S}{D_m} v_{Ri} \quad i = 1, 2 \ldots r \tag{11}$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\pi d_t K_T [T_{pe(z)} - T] - S \sum_{i=1}^{r} (v_{Ri} \Delta H_i)}{D_m \cdot C_{p,g}} \tag{12}$$

S-a obținut astfel un model pseudostaționar al procesului de piroliză, alcătuit din ecuațiile diferențiale cu derivate spațiale (10), (11) și (12), și o ecuație diferențială de variație în timp a grosimii cocsului (5).

Pentru a integra acest sistem de ecuații, este necesară cunoașterea profilului de temperatură a suprafeței externe a serpentinei de reacție, $T_{pe(z)}$ sau a profilului fluxului termic:

$$q(z) = K_{T(z)} [T_{pe(z)} - T] \tag{13}$$

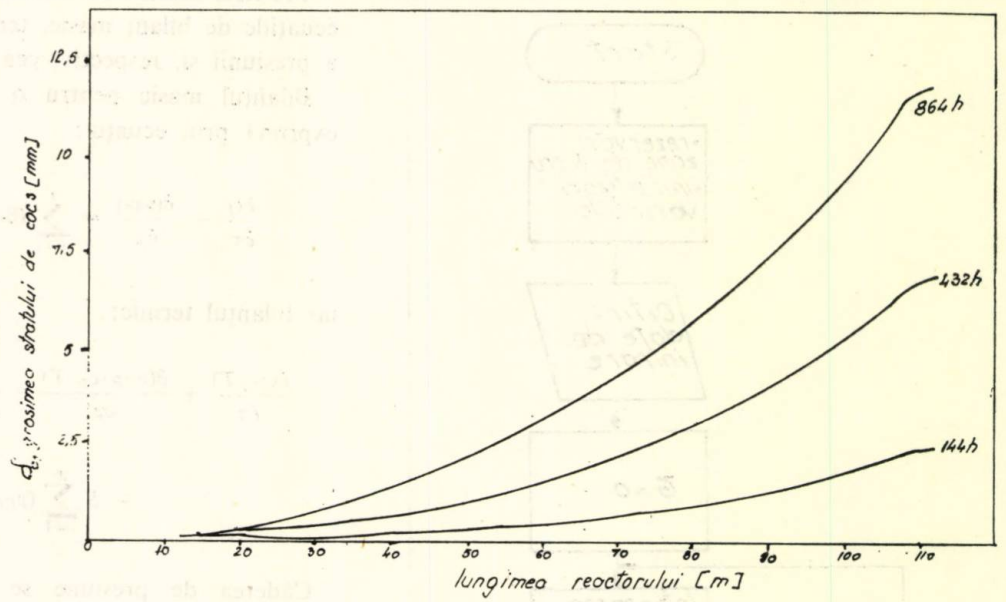


Fig. 3. Variaţia grosimii stratului de cocs în lungul reactorului, la diferite momente ale operării.

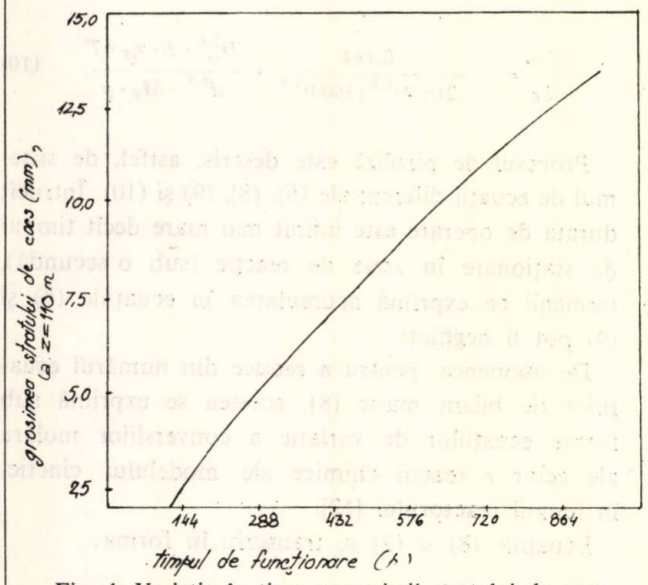


Fig. 4. Variaţia în timp a grosimii stratului de cocs la ieşirea din reactor.

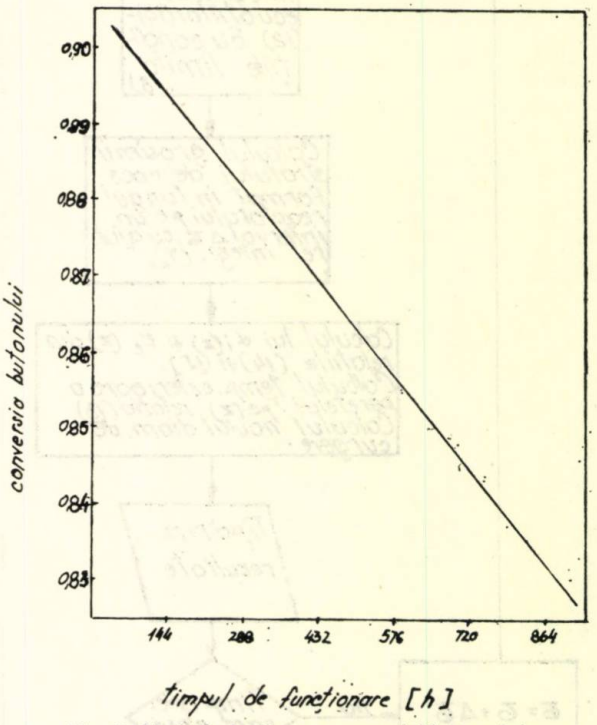


Fig. 5. Variaţia în timp a conversiei butanului la ieşirea din reactor.

Intensitatea transferului termic are tendinţa de scădere în timp, datorită formării stratului intern de cocs:

$$\frac{1}{K_{T(z)}} = \frac{1}{\alpha_{i(z)}} + \frac{\delta_p}{\lambda_p} + \frac{\delta_{c(z,\tau)}}{\lambda_c} \qquad (14)$$

Coeficientul parţial de transfer termic α_i se calculează, în majoritatea lucrărilor publicate [1, 2, 9, 13], cu ajutorul ecuaţiei criteriale cunoscute:

$$\alpha_i = 0{,}023 \frac{\lambda_g}{d_t} \mathrm{Re}^{0{,}8} \mathrm{Pr}^{0{,}4} \qquad (15)$$

În lucrare, s-a utilizat un profil al fluxului termic $q(z)$ asemănător cu cel publicat în [5].

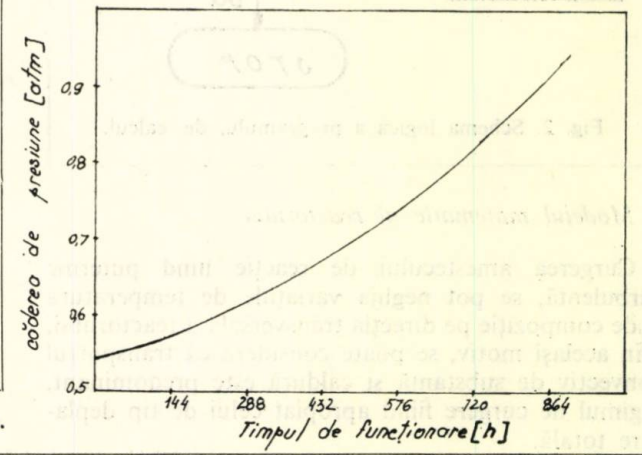


Fig. 6. Variaţia în timp a căderii de presiune.

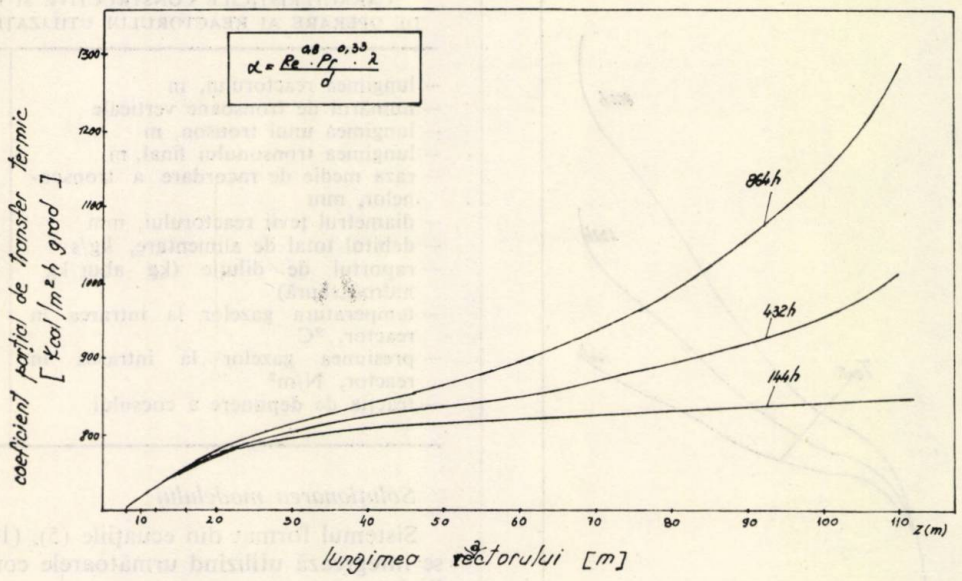


Fig. 7. Variația coeficientului parțial de transfer termic în lungul reactorului, la diferite momente ale operării.

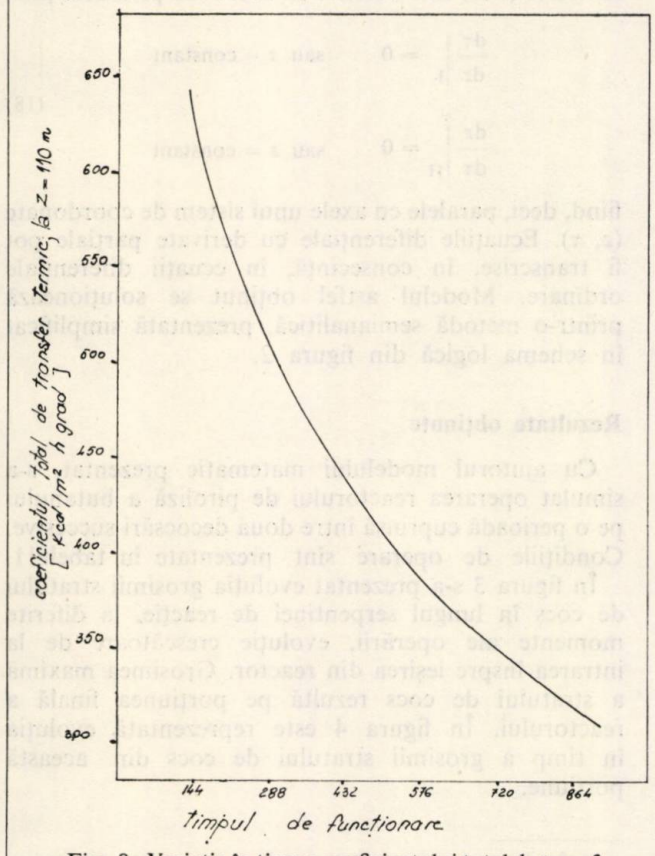


Fig. 8. Variația în timp a coeficientului total de transfer termic, la ieșirea din reactor.

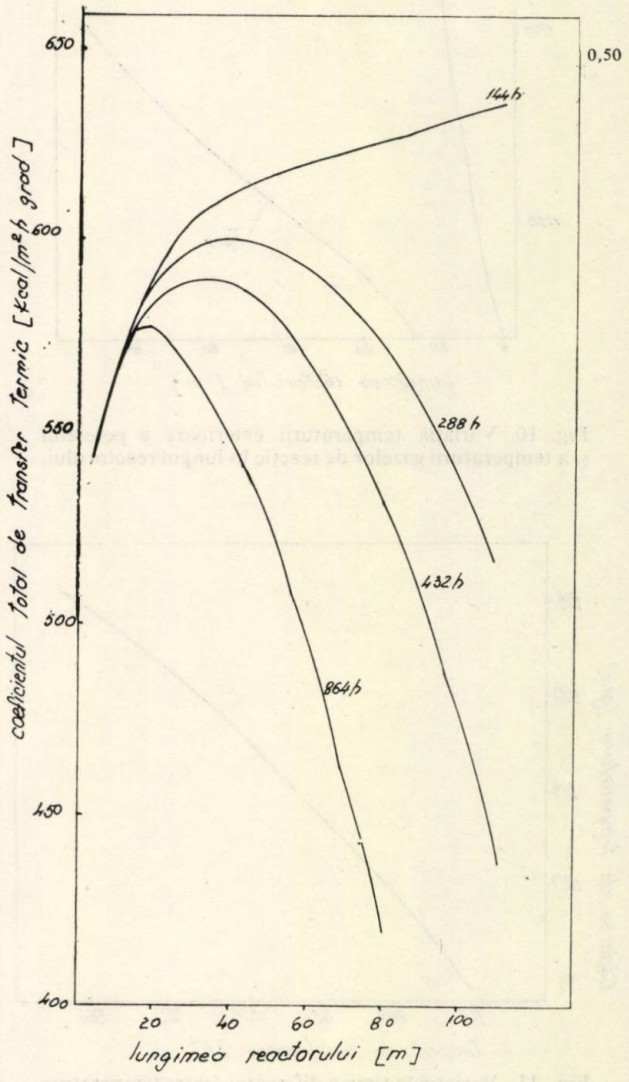


Fig. 9. Variația coeficientului total de transfer termic în lungul reactorului, la diferite momente ale operării.

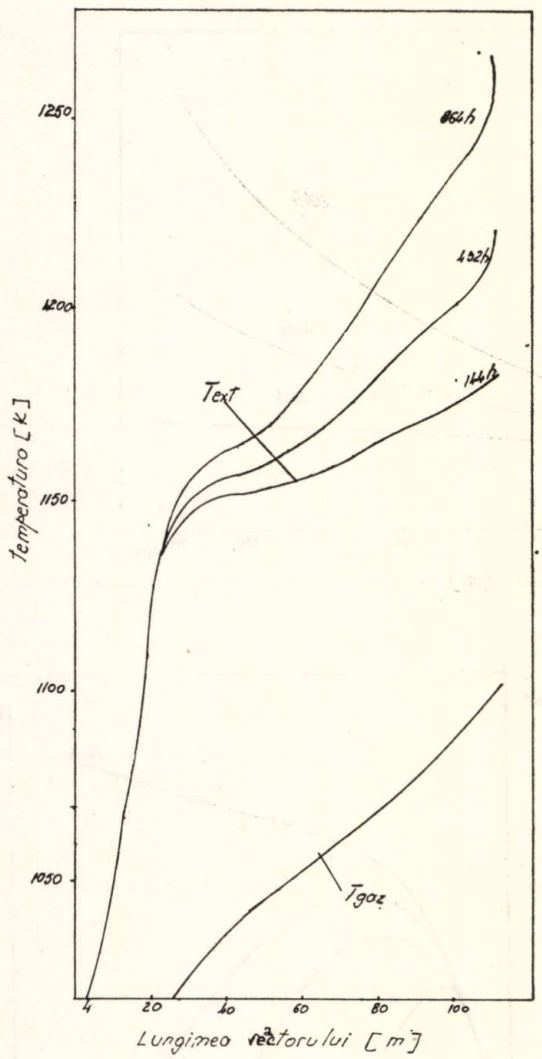


Fig. 10. Variaţia temperaturii exterioare a peretelui şi a temperaturii gazelor de reacţie în lungul reactorului.

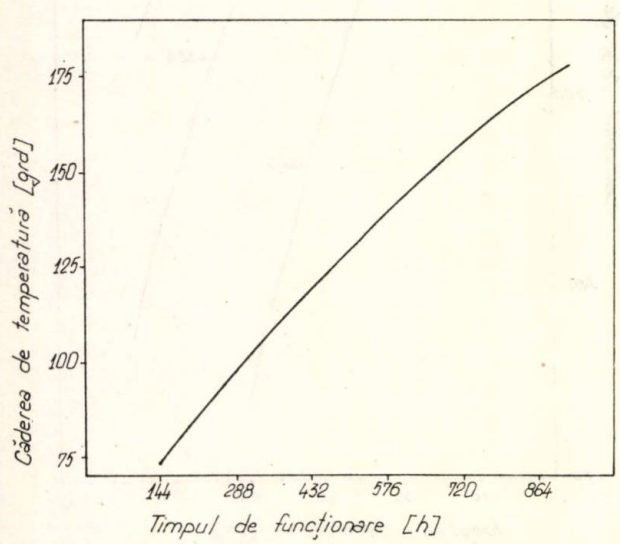


Fig. 11. Variaţia în timp a diferenţei dintre temperatura exterioară a peretelui şi cea a gazelor de reacţie, la ieşirea din reactor.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE CONSTRUCTIVE ŞI PARAMETRII DE OPERARE AI REACTORULUI UTILIZAŢI ÎN SIMULARE

— lungimea reactorului, m	112
— numărul de tronsoane verticale	16
— lungimea unui tronson, m	6,3
— lungimea tronsonului final, m	8,3
— raza medie de racordare a tronsoanelor, mm	195
— diametrul ţevii reactorului, mm	105×4,5
— debitul total de alimentare, kg/s	0,9028
— raportul de diluţie (kg abur/kg hidrocarbură)	0,4
— temperatura gazelor la intrarea în reactor, °C	590
— presiunea gazelor la intrarea în reactor, N/m^2	$4{,}6 \cdot 10^5$
— fracţia de depunere a cocsului	0,1

Soluţionarea modelului

Sistemul format din ecuaţiile (5), (10), (11) şi (12), se integrează utilizînd următoarele condiţii iniţiale şi limită:

$$\left.\begin{array}{lll} \tau = 0 & \vartheta_c(z,\tau) = 0 & \forall z \\ z = 0 & \xi_i(z,\tau) = 0 & \\ & T(z,\tau) = T_0 & \forall \tau \\ & {}^*)P(z,\tau) = P_0 & \end{array}\right\} \quad (17)$$

Modelul matematic astfel formulat se integrează prin metoda caracteristicilor [14]. Curbele caracteristice (I şi II) sînt descrise în acest caz prin ecuaţiile:

$$\left.\frac{d\tau}{dz}\right|_{I} = 0 \qquad \text{sau } \tau = \text{constant}$$

$$\left.\frac{dz}{d\tau}\right|_{II} = 0 \qquad \text{sau } z = \text{constant} \quad (18)$$

fiind, deci, paralele cu axele unui sistem de coordonate (z, τ). Ecuaţiile diferenţiale cu derivate parţiale pot fi transcrise, în consecinţă, în ecuaţii diferenţiale ordinare. Modelul astfel obţinut se soluţionează printr-o metodă semianalitică, prezentată simplificat în schema logică din figura 2.

Rezultate obţinute

Cu ajutorul modelului matematic prezentat, s-a simulat operarea reactorului de piroliză a butanului pe o perioadă cuprinsă între două decocsări succesive. Condiţiile de operare sînt prezentate în tabelul 1.

În figura 3 s-a prezentat evoluţia grosimii stratului de cocs în lungul serpentinei de reacţie, la diferite momente ale operării, evoluţie crescătoare de la intrarea înspre ieşirea din reactor. Grosimea maximă a stratului de cocs rezultă pe porţiunea finală a reactorului. În figura 4 este reprezentată evoluţia în timp a grosimii stratului de cocs din această porţiune.

* În lucrare, s-a neglijat creşterea presiunii de intrare în timp, necesară compensării căderii suplimentare de presiune provocată de creşterea grosimii stratului de cocs. (În realitate $P_{(z,\tau)} = P_0(\tau)$

Se constată că după 30 de zile de operare diametrul de curgere al reactorului se reduce cu aproximativ 20%, ceea ce corespunde unei scăderi a conversiei butanului de la 95 la 86% (fig. 5) şi, respectiv, unei creşteri a căderii de presiune în reactor de la 0,55 la 0,83 atm (fig. 6). Toate acestea conduc la o scădere a producţiei de etilenă a instalaţiei cu aproximativ 4,5%.

Scăderea secţiunii de curgere în condiţiile menţinerii aceluiaşi debit de materie primă prelucrată are ca efect creşterea vitezei de curgere a amestecului de reacţie şi, ca urmare, intensificarea transferului termic între acesta şi peretele reactorului. Fenomenul este reprezentat în figura 7 prin intermediul coeficientului parţial de transfer termic de la perete la amestecul de reacţie. Transferul termic global dinspre suprafaţa exterioară a serpentinei spre amestecul de reacţie îşi reduce intensitatea în timp, ca urmare a creşterii grosimii stratului de cocs (fig.8).

Evoluţia coeficientului global de transfer termic în lungul reactorului are la începutul operării o alură crescătoare, ca urmare a modificării compoziţiei şi temperaturii amestecului gazos. În timp, datorită apariţiei şi creşterii grosimii stratului de cocs, intensitatea transferului termic pe ultima porţiune a reactorului scade şi, ca urmare, apare un maxim al coeficientului global de transfer, maxim, a cărui valoare scade în timp şi se deplasează spre intrarea reactorului (fig. 9). Pentru a compensa tendinţa de scădere în timp a intensităţii transferului termic, pe ultima porţiune a reactorului, se măreşte treaptat temperatura suprafeţei exterioare corespunzătoare acestei porţiuni, pînă la atingerea unei limite maximum admisă din punctul de vedere al rezistenţei metalului (fig. 10).

Menţinerea constantă a intensităţii transferului termic pe porţiunea finală se realizează printr-o creştere medie a temperaturii exterioare a peretelui de $\sim 4°$/zi la începutul perioadei de operare şi $\sim 3°$/zi la sfîrşitul acesteia (fig. 11). Toate aceste rezultate sînt în concordanţă calitativă cu datele obţinute din operarea reactoarelor industriale.

Notaţii

c — concentraţiile componenţilor;
c_p — căldura specifică, kcal·/kmol.grd.;
d — diametrul interior al ţevii cocsate a reactorului, m;
d_t — diametrul ţevii reactorului, m;
D_m — debitul masic de gaze (butan + abur), kg/s;
ΔH — căldura de reacţie, kcal/kmol;
K_T — coeficientul total de transfer termic, kcal/m²·s·grd;
M — masa moleculară, kg/kmol;
n — numărul de componenţi;
Nu — numărul lui Nusselt;
p — presiunea din reactor, N/m²;
Pr — numărul lui Prandtl;
q — tensiunea termică, kcal/m²·s.;
r — numărul de reacţii ale modelului cinetic;
R — constanta universală a gazelor;
Re — numărul lui Reynolds;
S — suprafaţa secţiunii de curgere, m²;
T — temperatura gazelor din reactor, K;
T_{pe} — temperatura peretelui exterior al ţevii reactorului, K;
v_R — viteza de reacţie, kmol/m³·s.;
ΔV — volumul stratului de cocs pe un increment de lungime, m³;
z — coordonată de lungime, m;
α — coeficient parţial de transfer termic, kcal/m²·s·grd.
β_{ij} — coeficienţi stoichiometrici;
δ_c — grosimea stratului de cocs depus pe ţeava reactorului, m;
ξ_i — conversiile reacţiilor;
τ — timpul, s;
η — vîscozitatea gazelor din reactor, kg/m·s.;
w — viteza de curgere a gazului prin reactor, m/s;
λ_g — conductivitatea termică a gazelor, kcal/m·s·grd;
φ — fracţia de depunere a cocsului;
ρ — densitatea, kg/m³.

Indici

i — numărul reacţiei chimice;
j — numărul componentului;
c — cocs;
p — perete;
g — gaz.

Bibliografie

1. LICHTENSTEIN, I., Chem. Eng. Progr., **60**, nr. 12, 1964, p. 64.
2. PETRYSCHUK, W. F. şi JOHNSON, A. I., Can. J. Chem. Eng., **46**, 1968, p. 172.
3. Li, M. C., JOHNSON, A., Can. J. Chem. Eng. **50**, 1972, p. 786
4. CHEN. J., şi MADDOCK, M. J., Hydrocarbon Process., **52**, nr. 5. 1973, p. 147.
5. SUNDARAM, K. M., şi FROMENT, G. F., Chem. Engng. Sci., **34**, 1979, p. 635.
6. HORAK, J., şi STUNOVA, M., Chem. Techn., **33**, 1981, p. 406.
7. SHAH, Y. T., STUART, E., şi SETH, K, Ind. Engng. Chem. Proc, Des. Dev., **15**, 1976, p. 519.
8. ROBERTSON, R. şi HANESIAN, D., Ind. Engng. Chem., Proc. Des. Dev., **14**, 1975, p. 216.
9. ANDREWS, A. J. şi POLLOCK, L. W., Ind. Engng. Chem., **51**, 1959, p. 125.
10. DE BLIEK, J. L., şi GOESSENS, A. G., Hydrocarbon Process., **50**, nr. 3, 1971, p. 76.
11. SHAH, M. J., Ind. Engng. Chem., **59**, 1967, p. 70.
12. MIHAIL, R., Modelarea reactoarelor chimice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1976.
13. ECKERT, E., HLAVACEK, V. şi MAREK, M., Verfahrenstechnik, **2**, nr. 5, 1968, p. 197.
14. LAPIDUS, L., Digital computations for chemical Engineers, Mc Graw Hill, 1962.

Intrat în redacţie: 11.IX.1982

ROBERT G. DOMNEȘTEANU
PENKA N. CIOBANOVA

Utilizarea algoritmului lui B. L. Ho în modelarea reactoarelor

C.Z. 66.023.001.57

Se demonstrează posibilitatea de modelare a reactoarelor chimice prin sisteme de ecuații diferențiale ordinare ale căror parametri sînt determinați prin algoritmul lui B. L. Ho. S-au obținut astfel direct din datele de studiu cu trasori a curgerii modele de comportare dinamică a reactorului la curgere, fără a fi necesare experimentări suplimentare. Modelarea desfășurării reacțiilor chimice în reactoare izoterme și adiabatice a fost efectuată pornind direct de la curbele concentrație — timp, respectiv concentrație, temperatură — timp, exemplificînd pe date de reformare catalitică a heptanului și pe date de hidrogenare catalitică a etilbenzenului.

The paper proposes the mathematical modelling of chemical reactors by means of systems of ordinary linear differential equations, whose parameters are determined by the algorithm of B. L. Ho. Models for the dynamic behaviour to flow of the reactors were obtained without additional experimentation besides that done to obtain the retention time distribution curves. The progress of the reactions was modelled in both isothermal and adiabatic reactions using concentration vs. time curves for the catalytic reforming of n-heptane and, concentration and temperature vs. time for the adiabatic catalytic dehydrogenation of ethyl-benzene.

Демонстрируется возможность моделирования химических реакторов через системы обыкновенных дифференциальных уравнений, параметры которых определены алгорифмом Б.Л.Хо. Таким образом, непосредственно из данных изучения течения с помощью индикаторов были получены модели динамического поведения реактора при течении, избегая дополнительных экспериментов. Моделирование протекания химических реакций в изотермических и адиабатных реакторах осуществлялось исходя непосредственно из кривых концентрация-время, соответственно концентрация, температура-время. Приводится пример на основе данных по каталитическому риформингу гептана и данных по каталитическому дегидрированию этилбензола.

În lucrare se utilizează modelele matematice, constînd din sisteme de ecuații diferențiale ordinare, ale căror parametri sînt determinați prin algoritmul lui B.L. Ho [1], avînd în vedere analogia dintre anumite tipuri de experimente utilizate în ingineria chimică și aplicațiile intrare/ieșire (I/O).

O astfel de metodă beneficiază de metodele de calcul algebrice utilizate în teoria matematică a sistemelor [2], care facilitează considerabil prelucrarea datelor. Sistemele de ecuații în timp discret sînt deosebit de avantajoase în utilizări ulterioare, datorită timpului scurt necesar pentru simulare.

Etapele generale de modelare sînt: colectarea datelor experimentale, alegerea și reducerea modelului, estimarea parametrilor necunoscuți și verificarea modelului cu datele disponibile. Utilizarea algoritmului lui Ho în prelucrarea datelor experimentale efectuează simultan două dintre aceste etape: reducerea modelului și estimarea parametrilor. Se obține astfel cel mai simplu model adecvat datelor.

Metoda a servit la modelarea amestecării în reactoare și a desfășurării reacțiilor în reactoare izoterme și adiabatice.

Dr. ing. ROBERT G. DOMNEȘTEANU, Centrala pentru desfacerea produselor petroliere „PECO" București.
Ing. PENKA N. CIOBANOVA, Combinatul chimic „Kremikovți" Sofia — R. P. Bulgaria.

I. Descrierea algoritmului lui B. L. Ho

Un sistem dinamic Σ este un concept matematic definit de octuplul [2]:

$$\Sigma = (T, X, \Omega, U, Y, \Gamma, \varphi, \eta)$$

unde:

T reprezintă mulțime de timp, grup abelian ordonat de valori întregi;
X — spațiul da stare $= K^m$;

U — mulțime de valori de intrare $= K^m$;

Ω — mulțime de funcții de intrare acceptabile ω: $T \to U$ (unde termenul de acceptabile se referă la acele funcții de intrare care nu distrug sistemul real);

Y — mulțime de valori de ieșire $= K^p$;

Γ — mulțime de funcții de ieșire γ: $T \to Y$;

φ — aplicație de tranziție de stare $T \times T \times X \times \Omega \to X$, care descrie modificările interne ale sistemului în timp;

η — aplicație de citire $T \times X \to Y$, care descrie variațiile de la ieșire în cursul timpului.

Pornind de la acest concept, K a l m a n [2] a dovedit că un sistem dinamic liniar finit-dimensional poate fi descris de un sistem de ecuații diferențiale:

$$dx/dt = F(t) \cdot x(t) + G(t) \cdot u(t)$$
$$y(t) = H(t) \cdot x(t)$$

în care F, G și H sînt matrice care definesc sistemul. În cazul sistemelor constante aceste matrice devin independente de timp.

A determina matricele F, G și H înseamnă a determina un model — o estimată a sistemului real, care se comportă identic cu sistemul real în ceea ce privește modul inițial de experimentare. Cele trei matrice care definesc sistemul pot fi determinate dacă spațiul de stare, deci sistemul, este presupus a fi finit dimensional (dim $\Sigma < \infty$) și dacă sistemul este supus la următorul experiment:

— Se aplică o intrare sau un șir de intrări de durată finită sistemului și care se termină la momentul $t = t_0$. Aceasta echivalează cu o evoluție liberă a sistemului pentru $t > t_0$, ca rezultat al perturbațiilor aplicate sistemului înainte de t_0.

— Șirul de valori de ieșire al sistemului care evoluează liber este observat numai după ce intrările s-au încheiat.

Cele mai convenabile intrări care facilitează calculele sînt funcțiile lui Kroenecker, care conduc la cea mai simplă aplicație intrare-ieșire; dacă un semnal e_i: (0,0 . . ., 0, 1, 0, ...) este aplicat la fiecare bornă i de intrare, la bornele j de ieșire se obțin șirurile de valori de ieșire . . ., $[f(e_i)]_j$, ...

Algoritmul lui B. L. H o [1] descris, de asemenea, în detaliu în [2] pornește de la metoda de inversare a matricelor pătrate descrisă de A n d r e e [3], și anume, dacă Q este o matrice pătrată, pentru orice P și M astfel încît $P \times Q \times M = I$, atunci

$Q^{-1} = M \times P$ sau, cu alte cuvinte, tabloul $\begin{bmatrix} I & Q \\ O & M \end{bmatrix}$ poate fi transformat în $\begin{bmatrix} P & I \\ O & M \end{bmatrix}$ prin operații elementare, astfel încît să fie satisfăcută condiția $Q^{-1} = M \times P$. Așa cum se redă mai jos, algoritmul servește pentru a găsi dimensiunea sistemului dim Σ și matricele F, G și H, pentru a obține o realizare echivalentă a sistemului considerat, calculul pornind de la aplicațiile I/O ale sistemului.

În acest algoritm, etapele de calcul sînt:

Etapa 1. Se formează vectorul (sau matricea) C:

$$C = [C_1 \; C_2 \; \ldots \; C_r] = [\ldots \; (f(e_i))_j \; \ldots],$$

din curbele de răspuns $(f(e_i))_j$ ale sistemului, obținute la borna de ieșire j, ca urmare a impulsului introdus la borna de intrare i, impulsuri terminate la momentul $t = 0$.

Etapa 2. Se formează matricea H a n k e l:

$$\mathcal{H}_r = \begin{bmatrix} C_1 & C_2 & C_3 & \ldots \\ C_2 & C_3 & C_4 & \ldots \\ . & . & . & \ldots \end{bmatrix}.$$

Mărimea lui r depinde de numărul de date experimentale disponibile și de capacitatea de memorie a calculatorului pe care se prelucrează datele.

Etapa 3. Se formează tabloul $A = \left[\begin{array}{c|c} I_{pr} & \mathcal{H}_r \\ \hline & I_{mr} \end{array}\right]$, unde I_{pr} și I_{mr} sînt matrice identitate de dimensiune $(pr \times pr)$, respectiv $(mr \times mr)$.

Etapa 4. Prin operații elementare matricea Hankel este redusă la o matrice identitate (la fel ca în inversarea matricelor), operațiile de pe linii și coloane afectînd întregul tablou A. La sfîrșitul acestor operații de reducere, tabloul A va conține: $A = \left[\begin{array}{c|c|c} P & I_n & X \\ \hline & M & \end{array}\right]$, unde: I_n fiind o matrice identitate de dimensiune $(n \times n)$, unde $n = \dim \Sigma = \text{rang } \mathcal{H}$, iar X — un tablou de valori care nu prezintă importanță.

Etapa 5. Matricele P și M obținute servesc la calculul matricelor F, G și H de definire a sistemului, cu ajutorul relațiilor:

$$F = E_{n \times pr} \; P \; (\sigma \; \mathcal{H}_{pr \times mr}) \; M \; E_{mr \times n}$$
$$G = E_{n \times pr} \; P \; \mathcal{H}_{pr \times mr} \; E_{mr \times m}$$
$$H = E_{p \times pr} \; \mathcal{H}_{pr \times mr} \; M \; E_{mr \times n}$$

unde E_{ij} este o matrice identitate de dimensiune $\min(i, j)$ extinsă la dimensiunea $i \times j$ cu elemente nule, σ un operator de comutare cu un pas a matricei Hankel.

Datorită folosirii metodelor algebrice, algoritmul este mult mai rapid decît metodele iterative de regresie aplicate sistemelor de ecuații diferențiale [6].

II. Calcule

Pornind de la algoritmul lui Ho descris, s-a elaborat un program de calcul pentru a se putea aplica această metodă în modelarea reactoarelor chimice, atît din punctul de vedere al amestecării, cît și din punctul de vedere al desfășurării reacțiilor. Programul descris anterior [4] este organizat în patru module:

— Programul principal efectuează intrările de date, crearea matricei Hankel și a tabloului A, operațiile elementare de reducere, obținînd rangul sistemului și matricele P și M. Operațiile de reducere sînt efectuate în două variante *a)* alegînd cel mai mare element din întreaga matrice Hankel, ceea ce conduce la transformări în submatricele P și M și

b) alegînd cel mai mare element de pe rînd, ceea ce conduce uneori la o formă ceva mai convenabilă, în care H devine o matrice identitate. Dacă cel mai mare element de pe linie sau coloană este mai mic decît o valoare fixată ϵ, rîndul sau restul matricei este considerat a conţine doar elemente nule şi procesul de reducere se opreşte, rangul rîndului devenind rangul matricei Hankel şi dimensiunea sistemului.

— Subprogramul *FGH* calculează cele trei matrice care definesc modelul matematic al sistemului, toate operaţiile efectuîndu-se în interiorul matricei A pentru economie de memorie.

— Subprogramul *OUT* A afişează matricea A în diferite etape de calcul sau final pentru a obţine matricele sistemului, într-o manieră în care se păstrează identitatea coloanelor, indiferent de dimensiunea tabloului, ceea ce permite afişări succesive de tablouri de diferite dimensiuni.

— Subprogramul SIMUL verifică modelul obţinut prin introducerea unor impulsuri de intrare şi prin obţinerea valorilor de ieşire care trebuie să coincidă cu cele introduse în program.

Programul a fost scris în FORTRAN IV pentru un calculator IBM 360/30.

Exemplu

Fie un sistem cu o intrare şi cu două ieşiri. Un impuls Dirac aplicat la borna de intrare în momentul $t = 0$ induce următoarele şiruri de valori la prima bornă de ieşire:

(,8187; ,6703; ,5488; ,4493; ,3679; ,3012),

şi la a doua bornă de ieşire:

(,1558; ,2430; ,2845; ,2963; ,2895; ,2718),

corespunzătoare momentelor $t = 1, 2, \cdots, 6$ unităţi de timp.

Etapa 1. Matricea C va fi:

$$C = [C_1\ C_2\ C_3\ C_4\ C_5\ C_6] =$$

$$= \begin{bmatrix} ,8187 & ,6703 & ,5488 & ,4493 & ,3679 & ,3012 \\ ,1558 & ,2430 & ,2845 & ,2963 & ,2895 & ,2718 \end{bmatrix}$$

Etapa 2. Matricea Hankel construită din matricea C este:

$$\mathcal{H}_3 = \begin{bmatrix} C_1 & C_2 & C_3 \\ C_2 & C_3 & C_4 \\ C_3 & C_4 & C_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ,8187 & ,6703 & ,5488 \\ ,1558 & ,2430 & ,2845 \\ ,6703 & ,5488 & ,4493 \\ ,2430 & ,2845 & ,2963 \\ ,5488 & ,4493 & ,3679 \\ ,2845 & ,2963 & ,2895 \end{bmatrix}$$

Etapa 3. Se construieşte tabloul A:

$$A = \left[\begin{array}{cccccc|ccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & ,8187 & ,6703 & ,5488 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & ,1558 & ,2430 & ,2845 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & ,6703 & ,5488 & ,4493 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & ,2430 & ,2845 & ,2963 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & ,5488 & ,4493 & ,3679 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & ,2845 & ,2963 & ,2895 \\ \hline & & & & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 \end{array}\right]$$

Etapa 4. Operaţiile elementare de reducere transformă tabloul A în:

$$A = \left[\begin{array}{cccccc|ccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & x & x & x \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & x & x & x \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & x & x & x \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & x & x \\ \hline & & & & & & 1,93 & -3,723 & -,3889 \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 \\ & & & & & & -1,057 & 5,555 & -,6413 \end{array}\right]$$

unde x sînt valori neimportante, rangul este $n = 2$, $pr = 6$, iar $mr = 3$.

Etapa 5. Utilizînd ecuaţiile (2) de definire se calculează matricele F, G şi H:

$$F = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ,6703 & ,5488 & ,4493 \\ ,2403 & ,2845 & ,2963 \\ ,5488 & ,4493 & ,3679 \\ ,2845 & ,2963 & ,2895 \\ ,4493 & ,3679 & ,3012 \\ ,2963 & ,2895 & ,2718 \end{bmatrix} \cdot$$

$$\cdot \begin{bmatrix} 1,93 & -3,72 & -,389 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1,06 & 5,56 & -,641 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ,8187 & -,1907 \times 10^{-4} \\ ,1559 & ,7407 \end{bmatrix}$$

$$G = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ,8187 & ,6703 & ,5488 \\ ,1558 & ,2430 & ,2845 \\ ,6703 & ,5488 & ,4493 \\ ,2430 & ,2845 & ,2963 \\ ,5488 & ,4493 & ,3679 \\ ,2845 & ,2963 & ,2895 \end{bmatrix} \cdot$$

$$\cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ,8187 \\ ,1558 \end{bmatrix}$$

$$H = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ,8187 & ,6703 & ,5488 \\ ,1558 & ,2430 & ,2845 \\ ,6703 & ,5488 & ,4493 \\ ,2430 & ,2845 & ,2963 \\ ,5488 & ,4493 & ,3679 \\ ,2845 & ,2963 & ,2895 \end{bmatrix} \cdot$$

$$\begin{bmatrix} 1,93 & -3,72 & -,389 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1,06 & 5,56 & -,641 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & -,1907 \times 10^{-5} \\ ,596 \times 10^{-7} & 1 \end{bmatrix}$$

Prima verificare: $P \times \mathcal{H} \times M = \mathrm{I}$

A doua verificare: simulînd comportarea modelului pentru o intrare de tip Dirac, aplicată pe borna de intrare, se obţine matricea C.

III. Modelarea amestecării în reactoare

Experimentarea clasică cu trasori pentru determinarea gradului de amestecare în aparatele industriale este efectuată prin introducerea unei cantităţi mici de trasor în fluxul de intrare [5, 6]. Variaţia concentraţiei trasorului este urmărită la ieşire prin detectori. Dacă impulsul de intrare este de tip Dirac, acest fel de experimentare corespunde întrutotul

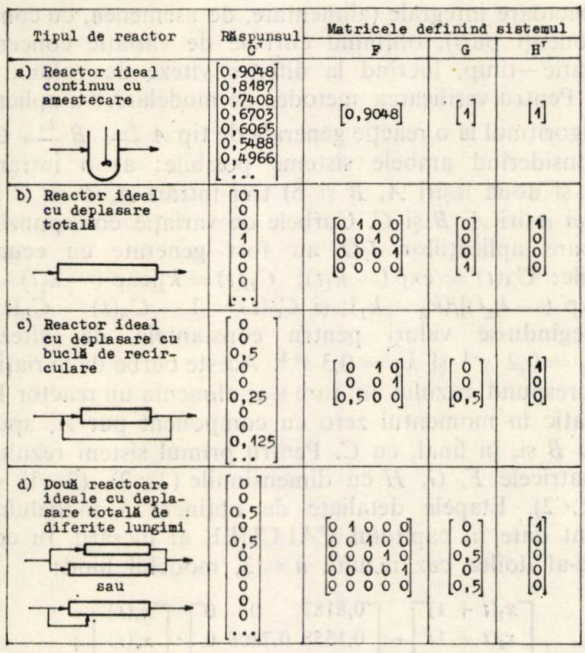


Fig. 1. Modele de amestecare pentru cîteva reactoare ideale.

determinării aplicațiilor *I/O*, unde șirul de valori de intrare este e: (0, 0, . . ., 0, 1, 0, . . .), semnalul apărînd la $t=0$, iar curba $C(t)$ — concentrația de trasor de la ieșire este . . ., $[f(e_1)]_1$, ...

Pe lîngă funcțiile de distribuție a duratelor de staționare (*RTD*) $E(t)$, $I(t)$ $\lambda(t)$ și parametrii lor, media și varianța, prin prelucrarea curbei $C(t)$ pe baza algoritmului lui Ho se poate obține în plus un model matematic liniar cu diferențe finite, exprimînd comportarea dinamică la curgere a reactorului.

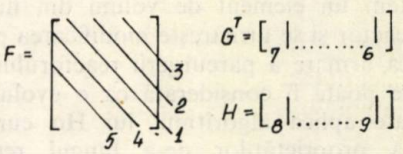
În figura 1 se dau rezultatele obținute în urma prelucrării unor curbe teoretice. În cazul unui reactor ideal continuu cu amestecare a rezultat $n=\dim\Sigma=1$, comportarea unui astfel de reactor în condiții dinamice putînd fi exprimată matematic printr-o singură ecuație diferențială. Rezultatul obținut (fig. 1 a) concordă cu funcția de transfer a unui astfel de reactor [7], care are forma $1/(Bs+1)^j$, unde $j=1$, B fiind raportul dintre volumul reactorului și debitul de fluid.

Rangul obținut pentru un reactor continuu cu deplasare totală este $n=\dim\Sigma=4$ în exemplul dat în figura 1 b. Semnificația acestui rezultat, în care rangul este egal cu poziția de apariție a impulsului de trasor la ieșire (în șirul C), apare dacă sistemul este tratat ca fiind un sistem discret; rezultatul este echivalent cu aproximarea reactorului cu o serie de 4 reactoare continue cu amestecare, funcția de transfer fiind în acest caz $1/(Bs+1)^4$.

Algoritmul a fost aplicat, de asemenea, și la modele mixte de curgere [8]; în figura 1 c sînt date rezultatele pentru un reactor cu deplasare totală cu buclă de recirculare, iar în figura 1 d sînt date rezultatele pentru un sistem de două reactoare cu deplasare totală de lungimi diferite.

În ceea ce privește modelele mixte de amestecare în reactoare, rezultatele nu pot fi utilizate pentru a descoperi adevărata succesiune a elementelor care compun modelele mixte, deoarece aranjamentul stărilor nu poate fi descoperit doar din comportarea *I/O* a unui sistem. Poate fi, totuși, obținut un bun model dinamic echivalent în ceea ce privește comportarea *I/O*.

Totuși, în cazul dat în figura 1 d, aspectul matricei de intrare G sugerează un sistem echivalent, în care alimentarea se face la începutul și după două unități de lungime a reactorului avînd cinci unități de lungime. O interpretare calitativă a aspectului celor trei matrice ar fi că elementele nenule joacă un rol care depinde de poziția lor în matrice:



1 — reținere locală a fluidului;
2 — transfer al fluidului înainte cu o treaptă (de timp);
3 — transfer al fluidului înainte cu două trepte etc;
4 — transfer al fluidului înapoi cu o treaptă;
5 — transfer al fluidului înapoi cu două trepte etc;
6 — intrarea fluidului la începutul reactorului;
7 — intrarea fluidului la ieșirea reactorului;
8 — citirea valorilor de la ieșire din reactor;
9 — citirea valorilor de la intrarea în reactor;

Programul a fost aplicat, de asemenea, la un reactor real, diferențial continuu [9], operat în anumite condiții, fără amestecare, care duce la obținerea răspunsului: $C=(0;\ ,0001;\ ,3707;\ ,5933;\ldots)$. Utilizînd patru valori pentru ϵ în operațiile de reducere, se observă că scăderea lui ϵ duce la creșterea dim Σ, de la $n=3$ pentru $\epsilon=0{,}1$ la $n=21$ pentru $\epsilon=0{,}0001$; cu cît se cere o reprezentare mai fidelă, cu atît mai complex este modelul matematic. În tabelul 1

Tabelul 1

CURBELE DE RĂSPUNS SIMULATE ÎN FUNCȚIE DE ϵ, PENTRU AMESTECAREA ÎNTR-UN REACTOR EXPERIMENTAL.

Nr.	Șirul experimental de ieșire	Abaterile de la valorile experimentale pentru,			
		$\varepsilon = ,1$ $n=3$	$\varepsilon = ,01$ $n=11$	$\varepsilon = ,001$ $n=16$	$\varepsilon = ,0001$ $n=21$
1	,0	,0	,000070	,000100	,000550
2	,0001	,0	,000100	,000240	,000860
3	,37072	,0	,000170	,000300	,001000
4	,59331	,0	,000200	,000340	,001110
5	,70379	,04080	,000210	,000400	,001180
6	,76925	,06070	,000220	,000440	,001180
7	,79381	,06891	,000230	,000410	,001150
8	,79626	,05797	,000210	,000410	,001080
9	75452	,06024	,000190	,000370	,001010
10	,68578	,06754	,000160	.000320	,000910
11	,58758	,08998	,000130	,000270	,000810
12	,49674	,09715	,000120	,000230	,000700
13	,38872	,11871	,000080	,000180	,000590
14	,31343	,10878	,000060	,000150	,000490
15	,23978	,10144	,000050	,000110	,000410
16	,17840	,08817	,000030	,000090	,000330
17	,13257	,06705	,000020	,000070	,000260
18	,09320	,04789	,000015	,000060	,000210
19	,06956	,02167	,000007	,000050	,000160
20	,05156	−,00169	,000009	,000035	,000130

se dă comparația între răspunsul original al reactorului și acela obținut prin simularea celor patru modele. Chiar și în cazul celor mai mici valori ale lui ϵ, curba simulată nu coincide cu cea experimentală, pe de o parte, datorită erorilor experimentale și, pe de altă parte, datorită creșterii erorilor de trunchiere cu creșterea dimensiunii lui Σ. Pare a fi suficientă în acest caz acceptarea unui rang $n=11$, corespunzător unei valori $\epsilon = ,01$.

IV. Modelarea desfășurării reacțiilor chimice

Fie un reactor izoterm în flux. Dacă se consideră drept sistem un element de volum din fluxul care intră în reactor și se urmărește modificarea proprietăților lui ca urmare a parcurgerii reactorului, această parcurgere poate fi considerată ca o evoluție liberă și se poate aplica algoritmul lui Ho curbelor de variație a proprietăților de-a lungul reactorului. Intrările în acest sistem vor fi concentrațiile inițiale în elementul de volum la timpul $t=0$, adică concentrațiile de la intrare. Deoarece nu există aport de substanță de-a lungul reactorului, situația corespunde unor intrări nule pentru orice $t > 0$. Ieșirile acestui sistem sînt valorile de concentrație din interiorul elementului de volum în fiecare moment $t > 0$.

Aplicarea unui impuls e_1 pe concentrația uneia din specii ($i = 1$) este echivalentă cu alimentarea reactorului cu acel component pur. Aplicațiile de ieșire $(f(e_i))_j$ vor fi în acest caz curbele de variație a concentrației componenților de-a lungul timpului de traversare a reactorului. Introducerea pe rînd a tuturor componenților puri reprezintă un experiment complet I/O, căruia i se poate aplica algoritmul lui Ho de obținere a matricelor F, G și H și, în consecință, a modelului reactorului.

Obținerea curbelor de variație a concentrațiilor componenților cu timpul asociat elementului de volum (timpul de reacție) se poate face fie prin experimentări în reactoare statice tip autoclavă, urmărind variația de concentrație după încărcarea reactorului cu un component pur, fie prin experimentări în reactoare integrale (alimentate, de asemenea, cu componenți puri), obținînd curbele de variație concentrație—timp, lucrînd la diferite viteze de volum.

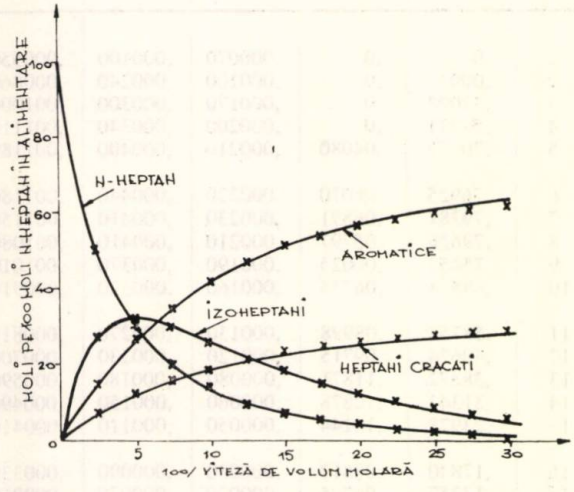


Fig. 2. Comparație între curbele experimentale privind reformarea catalitică a *n*-heptanului [10] și punctele calculate (x) prin simularea modelului.

Pentru verificarea metodei de modelare, s-a aplicat algoritmul la o reacție generală de tip $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, considerînd ambele sisteme posibile: a) o intrare A și două ieșiri A, B și b) trei intrări A, B și C și trei ieșiri A, B și C. Curbele de variație corespunzătoare aplicațiilor I/O au fost generate cu ecuațiile: $C_A(t) = \exp(-k_1 t)$; $C_B(t) = k_1[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]/(k_2 - k_1)$; și $C_C(t) = 1 - C_A(t) - C_B(t)$, alegîndu-se valori pentru constantele de viteză $k_1 = 0{,}2\ s^{-1}$ și $k_2 = 0{,}3\ s^{-1}$. Aceste curbe de variație corespund cazului în care s-ar alimenta un reactor II static în momentul zero cu component pur A, apoi cu B și, în final, cu C. Pentru primul sistem rezultă matricele F, G, H cu dimensiunile (2×2), (2×1) și (2×2). Etapele detaliate de obținere a modelului sînt date în capitolul CALCULE al lucrării. În cel de-al doilea caz rezultă $n = 3$, modelul fiind:

$$\begin{bmatrix} x_1(t+1) \\ x_2(t+1) \\ x_3(t+1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0{,}8187 & 0 & 0 \\ 0{,}1558 & 0{,}7408 & 0 \\ 0{,}0254 & 0{,}2592 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ x_3(t) \end{bmatrix} +$$

$$+ \begin{bmatrix} 0{,}8187 & 0 & 0 \\ 0{,}1558 & 0{,}7408 & 0 \\ 0{,}0254 & 0{,}2592 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} u_A(t) \\ u_B(t) \\ u_C(t) \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} y_A(t) \\ y_B(t) \\ y_C(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ x_3(t) \end{bmatrix}$$

cele două modele fiind echivalente.

Deoarece matricea H este o matrice identitate, I_3, rezultă că stările x_1, x_2 și x_3 sînt identice cu ieșirile y_A, y_B și y_C, deci stările reprezintă în acest caz chiar concentrațiile din interiorul reactorului, în diferite momente de timp.

Cele două modele verificate prin operațiile de simulare au dat o concordanță perfectă cu curbele teoretice de variație a concentrațiilor, ceea ce era de așteptat, întrucît sistemul $A \rightarrow B \rightarrow C$ este un sistem liniar.

1. *Modelarea unui proces izoterm*

Procesul de reformare catalitică a fost modelat folosind curbe experimentale de variație a concentrației *n*-heptanului, *i*-heptanilor, aromaticelor și produselor de hidrocracare din literatură [10], corespunzătoare unei scheme de reacție dată de autori pentru rezultatele lor experimentale obținute la alimentarea cu heptan, la o temperatură constantă de 500°C, raport molar hidrogen-hidrocarbură 5/1. Din schema dată este evident că dacă se introduc aromatice sau heptani cracați la momentul $t = 0$, aceștia rămîn neschimbați. Sistemul are deci trei intrări (*n*-heptan, aromatice, heptani cracați) și patru ieșiri (*n*-heptan, *i*-heptani, aromatice și heptani cracați).

Prelucrarea acestor curbe de variație cu ajutorul programului conduce la obținerea lui $n = \dim \Sigma = 4$, pentru $\varepsilon = 0{,}001$. Acest model a fost verificat prin simulare, aplicînd impulsuri pe bornele de intrare și comparînd curbele rezultate cu aplicațiile I/O (curbele experimentale) care au servit la obținerea

Tabelul 2

COMPARAȚIE ÎNTRE DATELE PRELUCRATE [11] ȘI ȘIRURILE OBȚINUTE PRIN SIMULAREA MODELULUI

Lungime *ft*	Datele prelucrate		Rezultatul simulării	
	conversie, %	temperatură, °C	conversie, %	temperatură, °C
0	0	625	0	625
1	20,7	596,0	20,7	596,0
2	32,5	580,3	32,5	580,3
3	40,6	569,1	40,6	569,1
4	46,5	560,9	46,5	560,9
5	50,6	555,0	50,5	555,0
6	54,1	550,1	54,2	550,1
7	56,9	546,3	57,0	546,2
8	59,0	543,2	59,3	543,2
9	60,7	541,0	60,7	541,1
10	62,2	539,5	61,9	539,5
11	63,2	538,2	62,8	538,2
12	64,3	537,1	63,7	537,0

modelului. Curbele simulate s-au suprapus peste cele experimentale pe întregul interval de timp de reacție (fig. 2).

2. *Modelarea unui proces adiabat*

S-au prelucrat datele de hidrogenare catalitică a etilbenzenului analizate de Smith [11]. Pentru temperatura de intrare de 625°C sistemul are o intrare — concentrația de intrare a etilbenzenului și două ieșiri — conversia în stiren și temperatura. Pentru a echilibra coeficienții modelului conversia a fost exprimată în fracții, iar temperatura prin diferența față de temperatura de intrare raportată la 100. În tabelul 2 sînt date valorile introduse în calcul și acelea rezultate prin simulare. Rangul matricei Hankel pentru $\epsilon = 0{,}001$ a fost $n = 5$, abaterile maxime de la concentrație fiind mai mici de 1% iar abaterile maxime de la temperatură fiind mai mici de 1%, ceea ce demonstrează posibilitățile acestei metode de modelare.

V. Concluzii

Metoda de studiu specifică teoriei sistemelor liniare prin analiza aplicațiilor *I/O* a fost aplicată la modelarea reactoarelor chimice atît din punctul de vedere al curgerii neideale, cît și al desfășurării reacțiilor.

Aplicarea la studiul curgerii în vasele industriale duce la obținerea unui model matematic liniar cu diferențe finite, care poate fi utilizat la studiul comportării dinamice la curgere a reactorului, fără a fi necesară o experimentare suplimentară față de aceea efectuată pentru obținerea curbelor de distribuție a duratelor de staționare. Tipul de curgere și gradul de amestecare din reactor influențează aspectul celor trei matrice *F*, *G* și *H*, care definesc sistemul dinamic.

Aplicațiile *I/O* pot fi recunoscute și în experimentările cu componenți puri în reactoare izoterme sau adiabate, permițînd astfel obținerea unor modele dinamice ale procesului. Metoda a fost aplicată atît la procese izoterme, cît și la procese adiabate, folosind date din literatură și obținînd modele matematice care au demonstrat fidelitate de reprezentare în procesul de simulare prin coincidență sau abateri mici între curbele experimentale și cele calculate prin simulare.

Notații

A — tablou definit în text
B — raport volum reactor / debit de fluid, m^3 s/m^3
C — tablou al măsurătorilor de ieșire
C — concentrație, $kmoli/m^3$
$C(t)$ — concentrația de trasor la ieșire din vas, $kmoli/m^3$
e — șir de valori de intrare
$E_{i \times j}$ — tablou de editare cu elementele nule, cu excepția celor de pe diagonala principală, egale cu 1
$E(t)$ — funcția RTD a fluidului la ieșire din vas
f — șir de valori de ieșire
F — matrice de tranziție de stare a sistemului cu un pas
G — matrice de intrare a sistemului
H — matrice de ieșire a sistemului
$\mathcal{H}$ — matricea Hankel
I_i — matrice identitate $(i \times i)$
$I(t)$ — funcția RTD a fluidului în interiorul vasului
k_i — constantă de viteză de reacție, s^{-1}
K^i — spațiu vectorial i-dimensional
m — număr de borne de intrare ale sistemului
M — matrice definită în text
n — număr de stări ale sistemului, $n = \text{rang } \mathcal{H} = \dim \Sigma$
p — număr de borne de ieșire ale sistemului
P — matrice definită în text
Q — matrice definită în text
t — timp, s
T — mulțime de timp
u — valori de intrare
U — mulțime de valori de intrare
x — valorile stărilor
X — spațiul stărilor
y — valori de ieșire
Y — mulțime de valori de ieșire
Γ — mulțime de funcții de ieșire
ε — eroare în operațiile de reducere
η — aplicație de ieșire
$\lambda(t)$ — funcție RTD intensitate
σ — operator de comutare
Σ — sistem dinamic
φ — aplicație de tranziție de stare
Ω — mulțime de funcții de intrare acceptabile.

Indici

A, B, C — componenți

Indici superiori

T — matrice transpusă
-1 — matrice inversată

Semne

$\rightarrow$ — aplicație

Bibliografie

1. HO B. L., An effective construction of realization from input/output descriptions, Teză de doctorat, Stanford Univ., 1966.
2. KALMAN, R. E., FALB, P. L. și ARBIB, M. A., Topics in mathematical system theory, Mc Graw-Hill, New York 1969.
3. ANDREE, R. V., Computation of the inverse of a matrix, Ann. Math. Monthly, 58, 1949, p. 87.
4. DOMNEȘTEANU, R. G., și CIOBANOVA, P. N., Utilizarea algoritmului lui B. L. Ho în modelarea reactoarelor. II. Cea de-a V-a Conferință națională de chimie fizică pură și aplicată, Secțiunea VII, lucrarea 6 bis, București, 1976.
5. DANCKWERTS, P. V,. Chem. Engng Sci., 2, 1953, p. 1.
6. HIMMELBLAU, D. M., BISHOFF, K. M., Process analysis and simulation, J. Wiley, New York, 1968.
7. KAFAROV, V., Methodes cybernetiques et technologie chimique, Edition MIR, Moscova, 1974.
8. LEVENSPIEL, O., Chemical reaction engineering, J. Wiley, New York, 1962.
9. DOMNEȘTEANU, R. G., Cinetica izomerizării alcanilor inferiori pe catalizatori bifuncționali cu platină, Teză de doctorat, Inst. de petrol, gaze și geologie, București, 1973.
10. KRANE, H. G. și alții, Reactions in catalytic reforming of naphthas, Fifth world petroleum congress, Section II, paper 4. New York, 1959.
11. SMITH, J. M., Chemical engineering kinetics, Mc Graw-Hill, New York. 1970.

Intrat în redacție: 29.X.1982

MIHAI V. POPA
EUGEN ROMAN

Coroziunea țevilor de alamă în condensatoare

C.Z. 620.193 : 621.643.2

Lucrarea prezintă formele de coroziune pe care le pot avea alamele în apă industrială și cauzele coroziunii țevilor unui condensator, confecționate din alamă inhibată cu arsen. Coroziunea acestor țevi de alamă, după cum a arătat și analiza metalografică s-a datorat atacului în crevasă prin aerare diferențială — coroziune prin „spălare cu amoniac".

The forms of corrosion to which brass can be subjected in industrial waters are presented as well as the causes of corrosion of condenser pipes made of arsene inhibited brass. The metallographic analysis showed that the corrosion of the brass pipes was due to the attack in crevice by differential aeration — corrosion by "washing with ammonium".

В работе описаны виды коррозии которым может подвергаться латунь в промышленных водах и причины коррозии трубок конденсатора, изготовленных из ингибированной мышьяком латуни. Как следует из металлографического анализа, коррозия этих трубок происходит благодаря атаке в виде щелей дифференциальной аэрацией — « коррозия аммиачным промыванием ».

Alamele, cele mai importante aliaje ale cuprului sînt aliaje de Cu—Zn în care conținutul de zinc variază pînă la valori de 45%. Odată cu creșterea conținutului de zinc, rezistența mecanică și ductilitatea alamelor se mărește. Aliajele de Cu — Zn ating valoarea maximă a acestor caracteristici mecanice, la un conținut de 30% Zn, obținîndu-se aliaje cu proprietăți foarte bune de prelucrare la rece. Adăugarea de 1% Sn asigură o rezistență la coroziune îmbunătățită, aliajul rezultat fiind cunoscut sub denumirea de alamă Admiralty. Atît acest aliaj (70 Cu — 29 Zn — 1 Sn), cît și aliajul de 70 Cu—30 Zn se utilizează pe scară largă la construirea țevilor pentru condensatoare. De asemenea, se pot utiliza și alamele de aluminiu (76 Cu—22 Zn—2 Al), datorită rezistenței mari la vitezele de curgere a apei de răcire din condensatoare. Aceste trei tipuri de alame, destinate confecționării țevilor de condensator, au urme de As cuprinse între 0,02 și 0,06%, adăugate pentru a se evita fenomenul de dezincare.

Adaosul de Pb (0,5—3,5%) în alamă ameliorează proprietățile de prelucrare mecanică, însă influențează în mod dăunător proprietățile de prelucrare la cald. Prin adaosul altor elemente, ca: Fe, Mn sau Si, în alamele duplex [1] (70 Cu—30 Zn) se obțin alamele de rezistență mare la tracțiune, alame denumite greșit „bronzuri cu mangan".

Chim. MIHAI POPA și dr. chim. EUGEN ROMAN, ICECHIM, București. Centrul de chimie fizică.

Deși sînt foarte importante din punct de vedere tehnologic, în multe medii corosive întîlnite în industria chimică, alamele nu pot fi exploatate în multe condiții corosive, datorită susceptibilității lor la coroziunea prin dezincare. Pericolul de dezincare este cu atît mai redus cu cît proporția de zinc este mai mică și, în general, poate fi ignorat atunci cînd aceasta este sub 15%.

Cu tot riscul coroziunii — fenomen ce îmbracă diferite forme —, alamele, datorită calităților lor de ductilitate mecanică și termică, se folosesc pe larg în industria chimică în toate tipurile de utilaje de transfer de căldură, ca, de exemplu: evaporatoare, coloane de distilare, condensatoare și schimbătoare de căldură.

Coroziunea alamelor provocată de apa de răcire. Apele de răcire industriale pot varia de la apele cele mai pure, distilate sau demineralizate, pînă la apa de mare cu toate sărurile conținute în ea. În general, în aceste ape se folosesc alama 70—30 sau alama Admiralty. Pentru cazul apei de mare, materialele obișnuite pentru țevile de condensator sînt alama cu aluminiu (76 Cu—22 Zn—2 Al) sau unul din aliajele Cu—Ni (Cu—10 Ni, Cu—30 Ni), aliaje rezistente la eroziune—coroziune în ape cu un conținut total de substanță solidă mai mare de 2000 p.p.m.

Principalele tipuri de atac corosiv la care sînt supuse alamele în ape de răcire, întîlnite în practica industrială, sînt:

Coroziunea intergranulară: este o formă de atac selectiv la limitele granulare ale unui metal sau aliaj,

datorită acțiunii unor agenți chimici. Condiția ca să aibă loc coroziunea intergranulară constă în diferența de potențial dintre limitele granulare (suprafețe anodice) și granule (suprafețe catodice), factorii esențiali fiind mărimea și constanta în timp a diferenței de potențial.

Cea mai cunoscută este coroziunea intergranulară a alamei—α sub acțiunea amoniacului sau a urmelor acestuia în apele de răcire. Atacul intergranular cauzează o pierdere în proprietățile mecanice ale aliajului, în special a durității și a rezistenței mecanice. Această formă de atac se întîlnește și în zona-limită a sudurilor, ca urmare a sensibilizării termice create, ce conduce la precipitarea limitelor granulare ale aliajului în această zonă.

Prevenirea coroziunii intergranulare a alamelor se face prin tratament termic adecvat, atît al pieselor, după confecționarea lor, cît și după sudură.

Coroziunea fisurantă sub tensiune este forma de atac corosiv în care acționează concomitent factorul chimic (mediul corosiv) și factorul mecanic (tensiuni reziduale, tensiuni mecanice de alungire aplicate). Urmarea acestui atac este pierderea proprietăților mecanice ale aliajului, în special a caracteristicilor de rezistență mecanică și de duritate, ca rezultat al coroziunii fisurante intergranulare sau transgranulare a rețelei cristaline [2—4].

Coroziunea fisurantă sub tensiune poate apărea și ca rezultat a dezincării sau al coroziunii în piting [5]. Rezultatul final al coroziunii fisurante sub tensiune este fracturarea metalică, avarie cu implicații serioase în procesele industriale.

Prevenirea atacului prin coroziune fisurantă sub tensiune se realizează prin tratament termic, în scopul obținerii unor structuri mai stabile, sau cu ajutorul inhibitorilor.

Dezincarea: este un tip de coroziune selectivă în urma căreia cuprul rămîne în materialul de bază (în alamă) în forma unei mase poroase sau cristaline, iar zincul trece în soluție (în mediul corosiv). Atacul poate apărea în straturi sau în pete, sub forma unei coroziuni în puncte rotunde și adînci. Atacul de acest fel asupra alamelor α cum este alama cu aluminiu sau alama Admiralty, poate fi împiedicat prin încorporarea în aliaj a unei cantități de arsen [6].

Termenul de dezincare care s-a titularizat în practică ar fi mai normal denumit dealiere sau dizolvare selectivă. Trebuie să se facă o deosebire între coroziunea selectivă a metalului (cînd este atacat un singur component de aliere) și cel de coroziune selectivă a structurii (cînd este vorba de distrugerea unui anumit component structural — cristal mixt). Această dizolvare selectivă (dezincare) în cazul alamei se produce, în general, la alamele duplex, care conțin între 10 și 40% zinc. Dezincarea este recunoscută printr-o schimbare a culorii inițiale a alamei spre culoarea roșie, tipică cuprului. Fenomenul este mult mai des întîlnit la alamele cu mai mult de 20% Zn, așa-numitele alame „galbene". Alamele care conțin mai puțin de 15% Zn, așa-numitele alame „roșii", sînt practic imune la această formă de atac.

Dealierea alamelor se produce în prezența coroziunii apelor industriale, în special cînd conținutul de CO_2 al acestora este ridicat. Alți factori care influențează acest fenomen sînt: temperatura, conținutul ridicat de cloruri din apă, viteza redusă de curgere a acesteia, depunerile. În general, cauzele principale ale dezincării sînt: prezența zonelor anodice și catodice pe obiectul atacat, concentrații suficient de mari de cupru, astfel încît să devină posibilă o separare a acestuia, existența unui strat protector cu defecte. O viteză relativ joasă de aerare și temperaturile mari vor accelera viteza de dezincare, întrucît acești factori ajută reținerea ionilor de cupru la suprafața metalică. Alamele cu structură bifazică, adesea se corodează prin dezincare în două trepte: întîi faza β și apoi faza α [7]. Se consideră, de asemenea, că [7] atacul selectiv pornește de la limitele granulelor, depinzînd de natura aliajului, de tratamentul metalurgic la care au fost supuse piesele în prealabil, de condițiile anterioare, de compoziția mediului.

Prevenirea dezincării se face prin tratament termic pentru omogenizarea structurii [7] și pentru a se obține granule de 25—50 μ. Evitarea unor polarizări anodice, o aerare bună și viteze mari de curgere a apei previn dezincarea alamelor. Adaosul unor elemente de aliere, ca: As, Sb, P în cantități de 0,02—0,05% în alamă, elimină, de asemenea, sau inhibă procesul de dezincare a alamelor.

Oboseala la coroziune. În urma acestui proces, în care concură un factor mecanic ciclic (tensiuni, vibrații) cu mediul corosiv, materialul își pierde din calitățile mecanice, în special duritatea și rezistența mecanică. Astfel de formă de coroziune s-a găsit [8] în cazul unor aliaje de cupru în apă de mare, indicînd o rezistență mărită a aliajului Cu—Al—Ni. Această formă de coroziune a fost mai rar întîlnită la tuburile schimbătoarelor de căldură sau la cele ale condensatoarelor confecționate din alamă, deoarece există mai rar factorul mecanic ciclic în aceste instalații.

Coroziunea în piting este una dintre formele periculoase de coroziune localizată, care se manifestă printr-un atac anodic în care are loc concentrarea diferită a oxigenului sau electrolitului la suprafața metalică. Lărgimea zonei atacate este de același ordin de mărime sau mai mică decît adîncimea atacului.

Coroziunea în piting este specifică unui anumit tip de ioni agresivi, ca: anionii de halogen, SCN^-, SO_4^{2-}, cationii Fe^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, precum și H_2O_2 sau O_2 dizolvat. Fenomenul apare pe metalele pasivabile, care nu sînt complet protejate de filmul pasiv. Prezența neuniformităților de orice natură în filmele pasive generează formarea de cupluri galvanice anod—catod, între care se stabilesc diferențe mari de potențial (aproximativ 0,5 V) și între care se scurg curenti locali ridicați.

Pitingul, nu numai în cazul alamelor, ci și al altor materiale metalice, poate fi prima etapă în coroziunea fisurantă sub tensiune, în coroziunea prin dezincare sau în oboseala la coroziune.

Prevenirea coroziunii în piting se realizează prin tratarea chimică a mediului corosiv cu inhibitori sau cu agenți de dezoxigenare, precum și prin alegerea adecvată a materialului metalic (selecție metalurgică).

Ca urmare a diferenței de temperatură, perete rece (cald) în contact cu mediul corosiv fierbinte (rece), apare așa-numitul *„efect al peretelui cald"*,

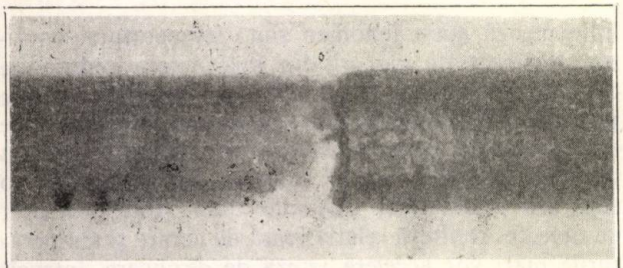


Fig. 1. Coroziunea ţevii de alamă la prinderea în şicană.

care este caracterizat printr-un atac local sub formă de piting pe partea schimbătorului de căldură în contact cu apa. Odată cu avansarea coroziunii, se formează noduli negri sau negru-gri de produse de coroziune (CuO) deasupra adînciturii pitului, care sînt plini cu oxid cupros roşu (Cu_2O). Viteza de penetrare a pitului poate fi de 10—200 ori mai mare decît viteza atacului uniform [9].

Coroziunea galvanică este cauzată de contactul a două metale diferite introduse în acelaşi mediu corosiv, datorită formării unei celule galvanice ca rezultat al diferenţei de potenţial al acestor metale. Urmarea formării celulei galvanice constă în coroziunea metalului mai puţin nobil, care devine anod.

Cînd cele două metale sînt în contact şi în acelaşi timp sînt supuse unei tensiuni mecanice (oscilaţii, vibraţii), apare aşa-zisa formă de *coroziune „fretting"*, ca urmare a îndepărtării filmelor protectoare (pasive) superficiale.

Prevenirea atacului prin coroziune galvanică şi „fretting" constă în eliminarea pe cît posibil a contactului dintre două metale diferite cu un acelaşi mediu corosiv şi a tensiunilor mecanice.

Coroziunea în crevasă este o formă de coroziune ce apare datorită formării unor celule de concentraţie. Astfel, crevasa se poate forma prin contactul cu altă piesă din acelaşi metal, cu un alt metal sau cu un material nemetalic, sau ca o etapă ulterioară a coroziunii prin aerare diferenţială. Rezultatul acestei forme de coroziune, îl constituie avaria materialului metalic ce se manifestă prin piting sau fisuri ale reţelei cristaline. Fenomenul poate fi prevenit prin selecţie metalurgică şi printr-o proiectare adecvată a instalaţiilor metalice.

Aerarea diferenţială apare pe zonele de suprafaţă care sînt acoperite parţial cu produse de coroziune sau substanţe străine. Rezultatul aerării diferenţiale este coroziunea în crevasă. Efectul aerării poate fi mult intensificat prin acţiunea unor ioni metalici oxidanţi, ca: Cu^{2+}, Fe^{3+}. Datorită naturii sale, acest efect mai depinde şi de viteza de curgere a mediului corosiv.

Tot în cadrul acestui fenomen poate fi cuprins şi cel întîlnit în literatură, pe cazul alamelor, şi anume *„spălarea cu amoniac"* [10], care se datoreşte prezenţei în apele industriale a urmelor de amoniac, care conduc la aerare diferenţială şi, în final, la coroziune în crevasă.

Eroziune–coroziune este fenomenul ce implică lichide în mişcare la viteze mari, solide în suspensie, turbulenţă marcată şi atacul prin lovire („impingement") [11]. Cînd apa de răcire a schimbătorului de căldură conţine cantităţi mari de particule solide în suspensie, cu caracter abraziv, orice peliculă protectoare formată este îndepărtată rapid. Ca urmare, ţeava metalică se va subţia sub acţiunea eroziunii-coroziunii.

Atacul prin lovire („impingement") este o formă a eroziunii-coroziunii care se produce atunci cînd există o curgere turbulentă aerată a apei. Ea este asociată cu o rupere locală continuă şi cu îndepărtarea filmelor protectoare de pe suprafaţa metalică. Ruperea şi îndepărtarea filmelor protectoare duc la o coroziune rapidă a materialului metalic (alamei), care se manifestă, mai ales, la capătul de alimentare a ţevilor din condensatoare sau schimbătoare de căldură. Alamele cu aluminiu şi aliajele Cu—Ni sînt mai rezistente la această formă de atac.

Prevenirea eroziunii-coroziunii se face prin protecţie catodică, prin eliminarea turbulenţelor sau a suspensiilor solide ale apei sau prin tratament chimic [6].

Rezultate experimentale

Cercetările efectuate s-au ocupat de studiul comportării ţevilor de alamă ale unui condensator, a căror compoziţie chimică este redată în tabelul 1. După cum se observă din tabel, alama studiată face parte din categoria alamelor inhibate cu arsen, stabile în general la acţiunea coroziunii prin dezincare.

Mediul corosiv — apă industrială tratată cu hidrazină, pentru îndepărtarea oxigenului (tratament care duce la apariţia amoniacului în zona de condensare) — a avut *p*H-ul cuprins între 7 şi 8 şi urme de hidrazină între 0,2—2,1 p.p.m.

În aceste condiţii corosive s-a produs ruperea ţevilor de alamă pentru o anumită zonă din condensator, respectiv la prinderea de una din şicane. Coroziunea apare doar în partea exterioară a ţevilor. Examinarea interioară a ţevilor nu a pus în evidenţă nici o formă de coroziune. Iniţial, apar două zone de atac circulare de o parte şi de alta a prinderii în şicană. În timp, zona de atac se extinde numai de o parte a prinderii, după cum se observă în figura 1. Pe suprafaţa atacată se observă, de asemenea, o îndepărtare a stratului de oxid cupric. Coroziunea este uniformă, viteza de atac crescînd cu apropierea

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A ŢEVILOR DE ALAMĂ STUDIATE

Compoziţie chimică, %										
Cu	Zn	Sn	Ni	Pb	Fe	Al	Sb	Si	P	As
70,0	rest	0,91—0,96	0,007—0,008	0,003	0,011—0,013	0,1	0,1—0,01	0,01	0,003—0,004	0,085—0,090

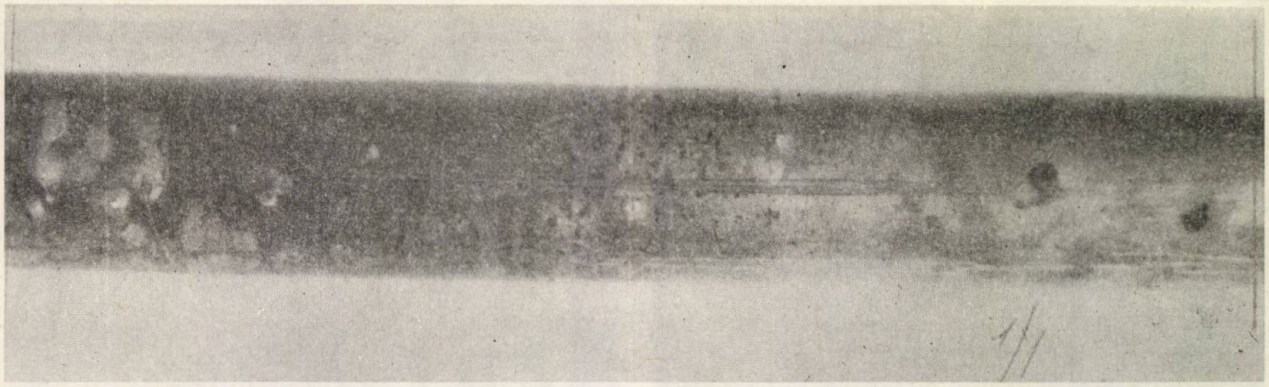


Fig. 2. Coroziunea apărută la capătul ţevii de alamă.

de peretele şicanei. După o perioadă de circa un an coroziunea duce la ruperea ţevii de alamă în zona de prindere. Ţeava de alamă prezintă, de asemenea, la unul din capete o coroziune neuniformă sub formă de adîncituri, conform figurii 2.

Pentru determinarea factorilor care au condus la aceste forme de coroziune s-au efectuat analize chimice şi metalografice atît în zona de rupere a ţevii de alamă, cît şi de o parte şi de cealaltă a acesteia.

Analiza chimică efectuată de o parte şi de cealaltă a zonei de rupere a ţevii a arătat că nu există nici o modificare a compoziţiei alamei. De asemenea nici în zona de coroziune neuniformă nu s-a constatat o modificare în compoziţia alamei. Rezultă, deci, că în condiţiile de lucru existente în condensator nu apare fenomenul de dezincare. De astfel, nici aspectul ţevii în zona corodată nu indică această formă de coroziune.

Analizele metalografice efectuate în zona atacată şi în cea neatacată (de o parte şi de alta a rupturii) nu au pus în evidenţă schimbări ale structurii şi nici existenţa unor fisuri în material, după cum se prezintă în figurile 3—6. Structura este uniformă fără defecte sau apariţia unor deformări.

Fig. 3. Structura unui eşantion prelevat dintr-o parte a ţevii de alamă. Structură cu cristale fine de soluţie solidă α. Secţiune longitudinală. Mărime grăunte 0,015 mm. (Mărire ×100).

Fig. 5. Structura unui eşantion prelevat din partea opusă a rupturii. Structură cu cristale fine de soluţie solidă α. Mărime grăunte 0,015 mm. Secţiune longitudinală. (Mărire ×100).

Fig. 4. Structura aceluiaşi eşantion în secţiune transversală. (Mărire ×100).

Fig. 6. Structura aceluiaşi eşantion în secţiune transversală. (Mărire ×100).

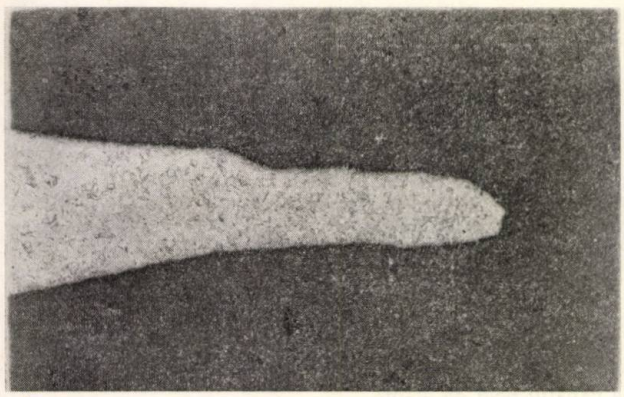


Fig. 7. Secţiune transversală în ruptură. Cristale fine de soluţie solidă α. Mărime grăunte 0,015 mm. (Mărire ×100).

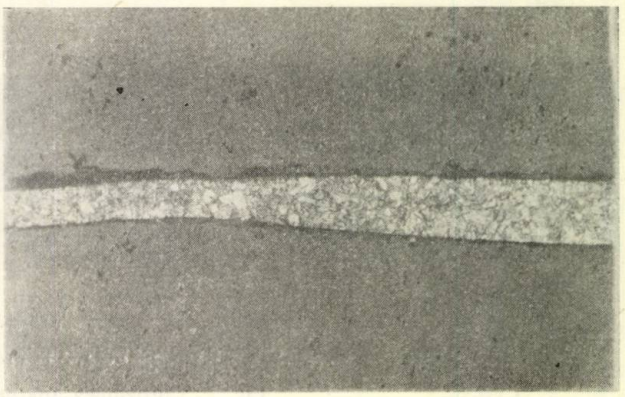


Fig. 8. Secţiune longitudinală în ruptură. Cristale fine de soluţie solidă α. Mărime grăunte 0,015 mm. (Mărire ×100).

Fractografiile efectuate în secţiunile longitudinale şi transversale în ruptură arată (fig. 7 şi 8) că fracturarea ţevii de alamă nu s-a datorat coroziunii fisurante sub tensiune sau oboselii la coroziune. Tipul de rupere apărut nu prezintă fisuri adiacente sau ramificaţii tipice acestor forme de atac combinat chimico-mecanic. În consecinţă, trebuie eliminată luarea în considerare a factorilor mecanici sau structurali care intensifică coroziunea.

Din cele prezentate rezultă că apariţia coroziunii se datoreşte unui atac chimic al mediului asupra alamei, atac a cărui intensitate creşte cu apropierea de zona de prindere. Acest atac se poate datora fie apariţiei unei diferenţe de potenţial între materialul şicanei (zonă catodică) şi ţeava de alamă (zonă anodică), fie concentrării unui agent corosiv în această zonă. Intensificarea coroziunii pe măsura apropierii de zona de prindere în şicană va duce în timp la ruperea ţevii.

Din numărul mare de tipuri de coroziune care apar în cazul aliajelor de cupru şi prezentate anterior, în special la alame, se pot lua în considerare doar trei forme, şi anume: coroziunea galvanică, coroziunea în crevasă şi coroziunea prin „spălare cu amoniac".

Coroziunea galvanică, la contactul ţeavă—şicană este posibilă doar la îmbinarea a două materiale metalice necombatibile. Coroziunea alamei prin această formă de coroziune este nejustificată, acest material fiind catodic comparativ cu majoritatea materialelor metalice de construcţie a condensatoarelor.

Coroziunea în crevasă, apărută la contactul dintre două piese din acelaşi metal, din materiale metalice diferite sau dintre un metal şi un material nemetalic, prezintă de obicei un aspect specific. Atacul are un caracter destul de neregulat, în special în zona de contact. Factorul care poate duce la această formă de coroziune în cazul studiat este aerarea diferenţială. De altfel, în zona de rupere a ţevii există posibilitatea contaminării cu oxigen, datorită prizei de aer.

Cea mai probabilă formă de coroziune în zona de rupere a ţevii este coroziunea prin „spălare cu amoniac". De altfel, aspectul coroziunii apărute corespunde cu formele indicate în literatură. Deoarece această coroziune nu apare şi la alte şicane ale condensatorului, rezultă că în condensator nu există o concentraţie periculoasă de amoniac. Atacul localizat doar la o şicană este determinat şi de prezenţa oxigenului, care declanşează coroziunea prin „spălare cu amoniac".

Coroziunea neregulată apărută la capătul ţevii se poate datora fenomenului de coroziune prin cavitaţie, atac care nu a dus la deteriorarea ţevilor de alamă din condensator.

Concluzii

Sudiul comportării la coroziune a ţevilor de alamă ale unui condensator a indicat următoarele:

— Analiza metalografică nu a pus în evidenţă nici o formă de atac structural al metalului (alamei).

— Examinarea vizuală şi fotografică a ţevilor de alamă a arătat o coroziune uniformă, a cărei intensitate creşte pînă în zona şicanei, de partea cealaltă a şicanei neobservîndu-se coroziunea alamei.

— Datorită subţierii peretelui prin coroziune, în apropierea şicanei, ţeava a cedat local datorită vibraţiilor mecanice.

— Pe baza analizei metalografice, coroziunea ţevilor de alamă se datoreşte coroziunii în crevasă prin aerare diferenţială, datorită prezenţei aerului (oxigenului), şi urmelor de amoniac — tipul de coroziune prin „spălare cu amoniac".

Bibliografie

1. BAKER, S., Corrosion Technology **8**, 1961, p. 8.
2. LYNES, W., Corrosion **21**, 1965, p. 125.
3. WALSTON, K. R., Corrosion **17**, 1961, p. 114.
4. REYNOLDS, S. D., PEMENT F. W., Materials Performance **13**, 1974. p. 31.
5. * * * ,,NACE Basic Corrosion Course", ed. NACE, Houston, Texas. 1971.
6. LOCKHARD, A. M., Corrosion Prevention and Control, **12**, 1965. p. 20.
7. EVANS, U. R., ,,Corrosion and Oxidation of Metals", Reinhold. London, 1960.
8. * * * ,,Corrosion Resistance of Metals and Alloys", ed. F. L. La Que, H. R. Copson, II edition, Reinhold Publ., New York, 1963.
9. UHLIG, H. H., ,,Corrosion Handbook", J. Willey, New York, 1948.
10. CARUSO, L., şi MICHELS, H. T., Materials Performance, **20**, 1981, p. 35.
11. OBRECHT, M. F., Corrosion **18**, 1962, p. 189 t.

Intrat în redacţie: 7.IV.1982

THEODORA BADEA
SOLOMON STERNBERG
MARIA NICOLA
VIOREL BRÎNZOI

Îndepărtarea anilinei din apele industriale reziduale prin oxidare electrochimică

C.Z. 628.543: 547.551.1

S-a studiat oxidarea anodică a anilinei în soluții apoase de clorură în funcție de pH și concentrația anilinei. S-a testat, de asemenea, îndepărtarea anilinei din ape reziduale prin oxidare electrochimică pe un anod de cărbune.

The anodic oxidation of aniline in aqueous chloride solution at a platinum electrode as a function of the pH and aniline concentration is studied. Removal of aniline from waste waters by electrochemical oxidation at a carbon anode is tested.

Было изучено анодное окисление анилина в водных растворах хлорида, в зависимости от pH и концентрации анилина. Проверено, также, удаление анилина из сточных вод электрохимическим окислением на углеродном аноде.

Metodele electrochimice de epurare a apelor industriale reziduale capătă o arie tot mai largă de aplicare, în special în cazul impurificatorilor chimici cu nocivitate ridicată [1, 2].

Dezvoltarea industriei organice de sinteză fină (coloranți, medicamente) determină apariția în apele reziduale corespunzătoare a unor compuși organici toxici nebiodegradabili. Unul dintre aceste produse este și anilina, a cărei distrugere prin oxidare electrochimică constituie subiectul acestui studiu.

Anilina este una dintre primele substanțe organice care a fost supusă oxidării anodice. O serie de cercetători [3, 5] au arătat că la electroliza continuă a soluțiilor acide de anilină se formează la anod un precipitat verde-albastru-negru, așa-numitul „negru de anilină".

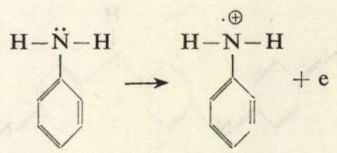
Descrierile produsului anodic date în literatură relevă că el este o substanță amorfă, stabilă, care nu se topește pînă la 300°C. Este insolubil în apă, soluții de acizi minerali și baze, precum și în majoritatea solvenților organici comuni.

Aceste proprietăți ale produsului final al oxidării anodice a anilinei face posibilă îndepărtarea ei din apele reziduale industriale prin tratament electrochimic, precipitatul anodic putînd fi separat ușor prin filtrare.

Dr. ing. THEODORA BADEA, prof. dr. doc. SOLOMON STERNBERG, dr. ing. MARIA NICOLA și dr. ing. VIOREL BRÎNZOI, Institutul politehnic-București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

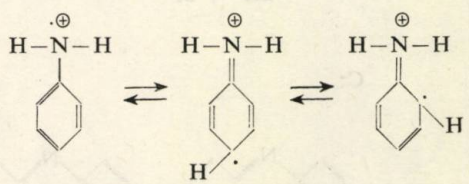
Oxidarea anodică a anilinei implică o succesiune de reacții electrochimice urmate de reacții rapide de cuplare chimică [3].

Prima treaptă de oxidare a anilinei presupune transferul unui electron cu formarea unui radical cationic:



(I)

cu structurile de rezonanță:

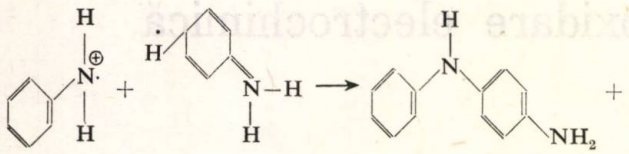


(I) (II) (III)

Produsele de oxidare ale anilinei indică reacții următoare rapide, implicînd structurile (I) și (II) dînd produse dimerice sau polimerice conform mecanismului propus de Mohilner [4]. Oxidarea anodică a anilinei în soluții de acid sulfuric implică o succesiune de reacții electrochimice (E), urmate de reacții rapide de cuplare chimică (C), cu formarea, în final, a emer-

aldinei — un octamer din seria așa-numitului „negru de anilină" — după schema:

C:

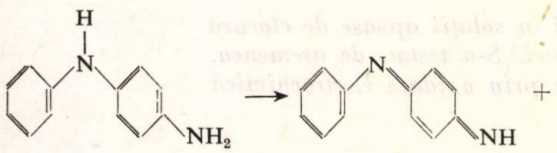


+ $2H^+$

p-aminodifenilamina

(2)

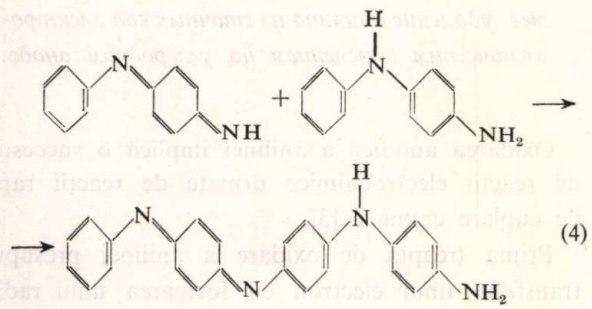
E:



+ $2H^+ + 2e$

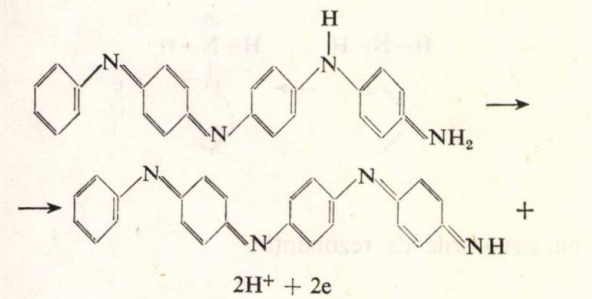
(3)

C:



(4)

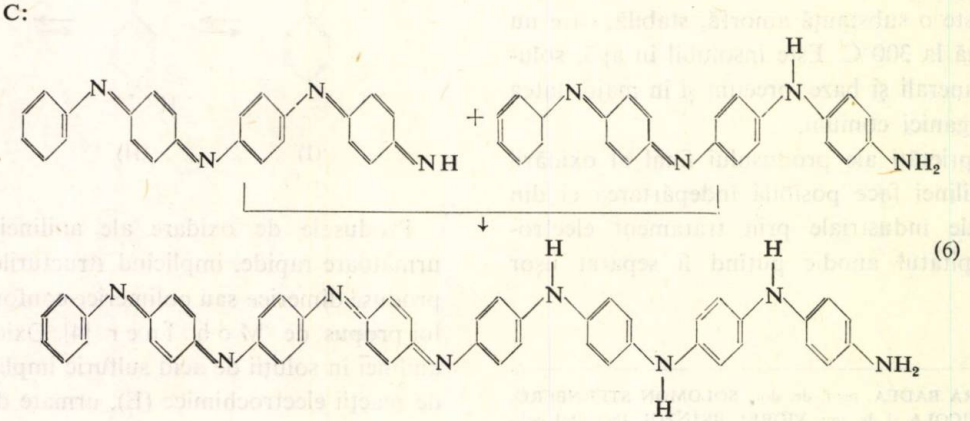
E:



$2H^+ + 2e$

(5)

C:



emeraldina

(6)

Etapa determinantă de viteză este primul transfer de sarcină (reacția 1), cu formarea radicalului cationic ca reactant inițial. Toate celelalte trepte (2—6) sînt rapide.

În anumite condiții — *p*H, fond — cuplarea radicalului cationic poate să se facă și cap la cap, rezultînd benzidina în locul *p*-aminodifenilaminei. La rîndul ei, benzidina poate fi oxidată electrochimic cu formare de produse policiclice, care se pot regăsi în „negru de anilină", dar care nu sînt de tipul emeraldinei [5].

În lucrare se va studia oxidarea anodică a anilinei pe electrod de platină lucioasă, în mediu apos de clorură de sodiu și acid clorhidric (NaCl fiind fondul salin de bază al multor ape reziduale conținînd anilina ca impurificator), în funcție de concentrația în anilină și *p*H.

1. Procedeu experimental

Metoda de studiu a constat în trasarea curbelor de polarizare anodică în regim potențiodinamic. S-a variat liniar potențialul cu o viteză de 600 mV/min și s-a înregistrat curba curent-potențial. S-a folosit o celulă electrochimică din sticlă cu spațiile anodic și catodic separate cu frită poroasă [6]. Electrozii au fost confecționați din platină lucioasă, anodul fiind un fir cu suprafața de 1 cm^2. Înaintea fiecărei determinări electrodul a fost tratat chimic — menținut 1 min într-o soluție caldă de H_2SO_4 conc./HNO_3 conc. în raport 1/1 — și electrochimic — efectuat direct în celulă prin menținerea electrodului de lucru 2 min la potențialul de 500 mV și apoi 30 s la 250 mV. Ca electrod de referință s-a folosit electrodul de calomel saturat (ECS) față de care sînt raportate potențialele în lucrare.

Soluțiile de studiu au fost preparate din reactivi chimic puri și apă bidistilată. Înaintea trasării curbelor soluțiile au fost supuse dezaerării prin barbotare cu argon purificat timp de o oră.

2. Rezultate și discuții

Într-o primă serie de experiențe s-au trasat curbe curent-potențial în funcție de concentrația anilinei ($2 \cdot 10^{-1}$M; 10^{-1}M; $5 \cdot 10^{-2}$M; $2 \cdot 10^{-2}$M; $2 \cdot 10^{-3}$M) pe o soluție de fond: 0,18 M HCl + 0,82 M NaCl.

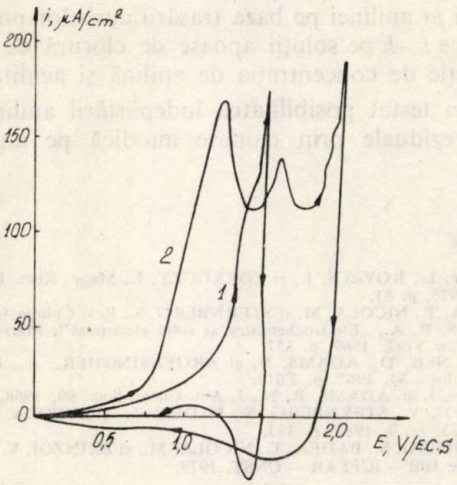


Fig. 1. Voltamograme (ramura anodică): *1*—soluție fond, 0,18 MHCl + 0,82 MNaCl; *2*—soluție fond + 0,1 M $C_6H_5NH_2$.

În figura 1 este prezentată voltamograma (ramura anodică) soluției: 0,18 M HCl + 0,82 M NaCl + 0,1 M $C_6H_5NH_2$. Se constată prezența a două maxime pe curba anodică corespunzînd la două trepte de oxidare electrochimică. Aceste maxime se reproduc și pe celelalte soluții studiate (tabelul 1). În prezența anilinei, potențialul de descărcare al clorului se deplasează cu circa 500—700 mV în direcție pozitivă, ceea ce are la bază adsorbția competitivă a celor doi reactanți (anilina și Cl^-) în stratul dublu electric.

Așa cum era de așteptat, potențialele de semipalier, $E_{1/2}$, corespunzătoare celor două trepte de oxidare nu sînt influențate de concentrația soluției, în timp ce densitatea curentului maxim de oxidare, i_{max}, scade odată cu reducerea conținutului în anilină, ceea ce este o dovadă a participării ei în procesul electrochimic.

Tabelul 1

PARAMETRII ELECTROCHIMICI LA OXIDAREA ANODICĂ A ANILINEI ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIE ÎNTR-O SOLUȚIE 0,18 M HCl + 0,82 M NaCl

Concentrația $C_6H_5NH_2$ *M*	Treapta I		Treapta a II-a	
	$E_{1/2}$, mV/ECS	i_{max}, μA/cm²	$E_{1/2}$, mV/ECS	i_{max}, μA/cm²
0,2	1100	225 235 230	1550	180 182 175
0,1	1100	195 200	1550	167 165
0,05	1100	145 135	1550	100 95
0,02	1100	90 87,5	1550	53 55
0,002	1100	65 70	—	—

Tabelul 2

DEPENDENȚA $E_{1/2}$, i_{max} de CONCENTRAȚIA H^+ ÎNTR-O SOLUȚIE 1 M Cl^- + 0,1 M $C_6H_5NH_2$

Concentrația HCl, *M*	Treapta I		Treapta a II-a	
	$E_{1/2}$, mV/ECS	i_{max}, μA/cm²	$E_{1/2}$, mV/ECS	i_{max}, μA/cm²
1	1100	210	1550	185
0,1	1100	205	1550	165
0,01	1100	200	1550	145
0	1100	195	1550	30

Transpunerea grafică a dependenței densității de curent maxime, i_{max}, de concentrația soluției în anilină în coordonate logaritmice prezintă o variație liniară (fig. 2). Panta dreptelor permite calculul ordinului de reacție cu relația:

$$\left(\nu = \frac{\log i_{max}}{\log C}\right)_{E,T}$$

unde:

E este potențialul de maxim;

T — temperatura de lucru.

Ordinul de reacție calculat este $\nu = 0{,}26$, ceea ce confirmă mecanismul radicalic propus pentru oxidarea anodică a anilinei.

Pentru determinarea influenței *p*H-ului asupra comportării la oxidare a anilinei, au fost trasate voltamograme pe soluții în care s-au menținut constante concentrația în anilină (10^{-1}M) și concentrația ionilor Cl^- (1 M), variindu-se aciditatea. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Potențialele de semipalier corespunzătoare ambelor trepte de oxidare și densitatea de curent maximă corespunzătoare primei trepte de oxidare practic nu sînt influențate de aciditatea soluției. Densitatea de curent maximă corespunzătoare celei de-a doua trepte scade odată cu creșterea *p*H-ului, ca la trecerea la soluții neutre să prezinte o reducere bruscă cu circa 85% mai mică decît în cazul unei soluții conținînd 1 M HCl. Aceasta înseamnă că mediul acid este favorabil procesului de oxidare electrochimică a anilinei.

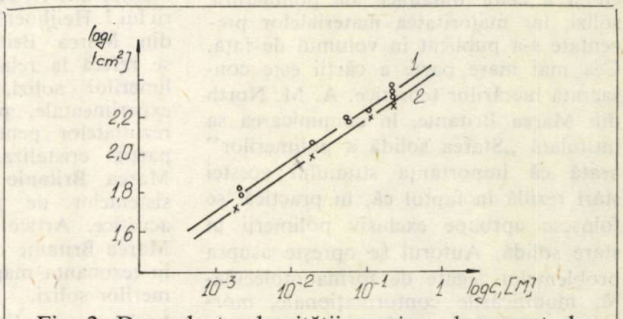


Fig. 2. Dependența densității maxime de curent de concentrația soluției în anilină: *1*—treapta I de oxidare; *2*—treapta a II-a de oxidare.

Îndepărtarea anilinei prin oxidare anodică a fost realizată tratînd electrochimic, într-o celulă cu anod de grafit, o sursă de apă reziduală industrială caracterizată de următorii parametri:

— indicatorul global al încărcăturii organice, exprimat în CCOCr, mg/l 25 000
— anilină, mg/l 3 900
— cloruri, g/l 105
— *p*H 3.

În urma tratamentului, anilina a fost complet îndepărtată, reuşindu-se totodată o reducere a indicatorului global CCOCr cu peste 60%, cu un consum de energie de 50 kWh/m³ apă reziduală [7].

3. Concluzii

— Pe baza datelor din literatură s-a prezentat mecanismul probabil pentru oxidarea anodică a anilinei.

— S-au determinat parametrii de oxidare electrochimică ai anilinei pe baza trasării curbelor potenţiodinamice *i*—*E* pe soluţii apoase de clorură de sodiu, în funcţie de concentraţia de anilină şi aciditate.

— S-a testat posibilitatea îndepărtării anilinei din apele reziduale prin oxidare anodică pe anozi de grafit.

Bibliografie

1. REDEY, L., KOVACS, I., şi ZORKOCZY, I., Magy. Kem. Lapja, 30, nr. 2 1975, p. 81.
2. BADEA, T., NICOLA, M. şi STERNBERG, S., Rev. Chimie (sub tipar)
3. ADAMS, R. A., „Electrochemistry at solid electrodes", Marcel Dekker Inc., New York, 1969, p. 337.
4. MOHILNER, D., ADAMS, N. şi ARGENSINGHER, Jr., J. J. Am. Chem. Soc., 34, 1962, p. 3 618.
5. BACON, J. şi ADAMS, R. N., J. Am. Chem. Soc., 90, 1968, p. 6 596.
6. BRÎNZOI, V., STERNBERG, S., BADEA, T. şi NICOLA, M., Rev. Chim. 33, nr. 4, 1982, p. 333.
7. STERNBERG, S., BADEA, T., NICOLA, M., şi BRÎNZOI, V., Contract cercetare IPB — ICPEAR — CNST, 1979.

Intrat în redacţie: 23.II.1982

recenzii

R. A. PETHRIC, R. W. RICHARDS (editori). Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State. **Proprietăţile statice şi dinamice ale stării solide a polimerilor.** D. Reidel Publishing Company, Dordrecht / Olanda / Boston, S.U.A., / Londra, Marea Britanie, 1982, 475 pag.

Editorii volumului au constatat că fizica chimică a substanţelor macromoleculare în stare solidă se dezvoltă în două direcţii paralele, şi anume, studii privind structura şi studii de ordin dinamic, nerealizîndu-se un contact suficient între ele. Pe de altă parte, se observă că volumul de cunoştinţe speciale, necesare pentru a stăpîni o tehnică de lucru oarecare, a devenit atît de mare încît însuşirea măcar a trăsăturilor principale ale altor metode de investigare este dificilă pentru cadrele de cercetare ştiinţifică.

Pentru a diminua deficienţele constatate, în perioada 6—18 septembrie 1981 la Glasgow s-a organizat o sesiune de comunicări, cu participarea unor specialişti de frunte din diferite ţări, atît din domeniul proprietăţilor structurale, cît şi a celor dinamice ale polimerilor solizi, iar majoritatea materialelor prezentate s-a publicat în volumul de faţă. Cea mai mare parte a cărţii este consacrată lucrărilor teoretice. A. M. North din Marea Britanie, în comunicarea sa intitulată „Starea solidă a polimerilor" arată că importanţa studiului acestei stări rezidă în faptul că, în practică, se folosesc aproape exclusiv polimerii în stare solidă. Autorul se opreşte asupra problemelor legate de forma moleculară, modificările conformaţionale, morfologia, mişcările moleculare, aspectele legate de procesul de relaxare moleculară, de proprietăţile electrice şi mecanice. În lucrarea lui M. Daoud din Franţa se descriu aspectele statistice ale catenelor polimerilor amorfi, pe baza studiului corelaţiei între monomeri într-o topitură de polimer amorf.

S. F. Edwards din Marea Britanie se ocupă de dinamica polimerilor subliniind că, deşi în unele privinţe polimerii au proprietăţi similare cu substanţele nepolimerizate, în alte cazuri se observă diferenţe spectaculoase, ca, de exemplu, în ceea ce priveşte proprietăţile vîscoelastice. Problema este tratată cu ajutorul unui aparat matematic complex. Studii structurale asupra polimerilor cristalini, efectuate cu ajutorul metodelor fizicochmice moderne, constituie subiectul comunicării lui D. M. Sadler din Marea Britanie. R. S. Stein din S.U.A. s-a ocupat cu dispersia luminii vizibile sub unghiuri mici, de către polimerii solizi, iar C. Picot din Franţa — cu dispersia de electroni, sub unghiuri mici, de către polimerii amorfi.

I. M. Ward din Marea Britanie a prezentat o lucrare intitulată „Proprietăţile mecanice şi structura polimerilor orientaţi" în care se ocupă mai ales cu interpretarea anizotropiei mecanice.

Proprietăţile dinamice mecanice ale polimerilor amorfi constituie subiectul lucrării lui J. Heijboer din Olanda. G. Williams din Marea Britanie în comunicarea sa se referă la relaxarea dielectrică a polimerilor solizi, prezentînd metodele experimentale, precum şi interpretarea rezultatelor pentru polimeri amorfi şi parţial cristalizaţi. R. A. Pethric din Marea Britanie se ocupă cu studiul sistemelor de polimeri prin metode acustice. Articolul lui F. Heatley din Marea Britanie reprezintă o introducere în rezonanţa magnetică nucleară a polimerilor solizi.

L. Monnerie din Franţa prezintă două lucrări: una este consacrată studiului mişcărilor moleculare locale din polimerii în bloc, cu ajutorul rezonanţei de spin electronic, iar cea de a doua — studiului mobilităţii moleculare şi orientării în polimerii în bloc, cu ajutorul metodelor care implică polarizarea luminescenţei.

J. M. Vaughan din Marea Britanie s-a referit la teoria şi practica dispersiei quasi-elastice de lumină de către diferite sisteme de polimeri, printre care polimeri amorfi şi geluri. Studiul polimerilor cu ajutorul dispersiei elastice şi neelastice de neutroni este descris de către J. S. Higgins din Marea Britanie, care consacră o mare parte a lucrării tehnicilor experimentale utilizate.

P. C. Painter şi M. M. Coleman, din S.U.A., în comunicarea lor se ocupă cu aplicarea spectroscopiei în infraroşu şi Raman la studiul stării solide a polimerilor.

Ultima parte a volumului cuprinde rezumatele a cinci seminare cu următoarele teme: „Teoria de ordine-dezordine a comportării polimerilor vitroşi la tensiune de compresie" de J. Skolnick, din S.U.A., „Adsorbţia catenei de polimeri", de M. K. Kosmas, din Grecia; „Dispersia neutronilor sub unghiuri mici de către copolimeri stiren-izopren în bloc" de R. W. Richards şi J. L. Thomason, din Marea Britanie; „Studiul dimensiunilor polimerilor în amestecuri binare cu ajutorul dispersiei de electroni sub unghiuri mici" de J. S. Higginis, din Marea Britanie şi „Studiul polimetilmetacrilatului cu ajutorul dispersiei neelastice şi quasi-elastice de neutroni" de K. Ma, din Marea Britanie.

Este inclus şi un index de subiecte.

Volumul recenzat reflectă stadiul actual al cunoştinţelor în problemele de bază ale stării solide a polimerilor şi poate fi recomandat specialiştilor din ţara noastră pentru cunoaşterea celor mai recente realizări ale cercetării din acest domeniu.

TAMARA AMBRUŞ

VSEVOLOD RADCENCO
ALEXANDRU DOBROVICESCU

Studiul comportării compresorului cu piston cu două trepte de comprimare 2EC5 la variația unor parametri funcționali pe baza ireversibilității proceselor funcționale. II*

C.Z. 621.513

În lucrare este abordată problema comportării compresorului 2EC5 la variația unor parametri ca presiunea de refulare, temperatura mediului ambiant, gradul de răcire intermediară etc. Studiul este axat pe legile de variație a ponderilor pierderilor datorită ireversibilității proceselor funcționale în lucrul mecanic consumat. Au rezultat concluzii care pot contribui la ameliorarea performanțelor compresorului cu două trepte și reducerea consumului specific de energie.

The paper deals with the behaviour of the two-stage piston-compressor, 2EC5 at the variation of some parameters such as the repression pressure, the ambient temperature, the intermediate cooling degree etc. The study has been performed on the basis of the variation laws of the shares of the losses brought about by the irreversibility of working processes in the consumption of mechanical work at the compressor shaft. Conclusions have been drawn in connection with the measures applicable in designing the two-stage piston-compressor for improving their performances which finally conduct to the reduction of the specific energy consumption necessary for producing the unity of volume of compressed air.

Работа касается вопроса поведения компрессора 2 EC 5 при изменении некоторых параметров как давление нагнетания, температура окружающей среды, степень промежуточного охлаждения и т.д.. Исследование основано на законах вариации веса потерь из-за необратимости функциональных процессов в потребленной работе. Сделанные выводы могут способствовать улучшению показателей двухступенчатого компрессора и уменьшению удельного энергетического расхода.

Metodologia originală de studiu al performanțelor compresorului cu piston cu două trepte de comprimare [1] a permis elaborarea unui program de calcul care permite determinarea mărimilor caracteristice ale acestei mașini. În calitate de parametru variabil principal a fost aleasă presiunea de refulare $p_2 = 4-12$ bar, în condițiile unui grad de răcire intermediară Δt_i impus. Din studiul efectuat în cazul electrocompresorului 2 EC 5 fabricat de întreprinderea „Timpuri Noi"—București, caracterizat prin $D_I = 215$ mm, $D_{II} = 130$ mm, $S = 110$ mm și $n = 1500$ rot./min, au rezultat următoarele:

1. *Influența presiunii de refulare* p_2

Studiul acestei influențe a fost efectuat în următoarele condiții: $p_0 = 1$ bar, $T_0 = 293$ K, $\sigma_I = 5\%$, $\sigma_{II} = 6\%$, $\psi_{a_I} = 10\%$, $\psi_{a_{II}} = 7\%$, $\psi_{r_I} = 8\%$, $\psi_{r_{II}} = 5\%$, $\varphi_{a_I} = 1{,}05$, $\varphi_{a_{II}} = 1{,}04$, $\varphi_{r_I} = 1{,}03$, $\varphi_{r_{II}} = 1{,}02$, $n_{c_I} = 1{,}32$, $n_{c_{II}} = 1{,}34$, $n_{d_I} = 1{,}27$, $n_{d_{II}} = 1{,}29$, $k = 1{,}4$, $\lambda_{e_I} = 0{,}99$, $\lambda_{e_{II}} = 0{,}98$ și $\Delta t_i = 60$ grd. Rezultatele obținute sînt arătate în figura 1. Se remarcă următoarele:

— în condițiile unui grad de răcire intermediară Δt_i impus, temperaturile în punctele caracteristice ale diagramelor de calcul ale celor două trepte cresc odată cu presiunea de refulare; cel mai accentuat ritm de creștere îl prezintă temperaturile de comprimare și refulare din treapta a II-a (fig. 1, a), depășindu-se temperatura admisibilă la $p_2 > 6$ bar, ceea ce impune mărirea gradului de răcire intermediară;

— ponderile pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă și externă prezintă variații diferite la creșterea presiunii de refulare (fig. 1, b): majoritatea pierderilor cu pondere mică acuză o scădere, inclusiv cele cu caracter mecanic, în timp ce ponderea pierderii cu componenta termică a exergiei aerului refulat ($\overline{\pi}_{\Delta T}$) crește rapid, iar paralel cu ea, și ponderea pierderii cu exergia căldurii cedate în timpul comprimării în treapta a II-a ($\overline{\pi}_{qc_{II}}$);

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **34** nr. 4, 1983, p. 357

Prof. dr. ing. VSEVOLOD RADCENCO și ing. ALEXANDRU DOBROVICESCU, Institutul politehnic-București. Facultatea de mecanică.

— existența unei valori minime a sumei pierderilor determinate de ireversibilitate face ca randamentul exergetic indicat η_{E_i} să prezinte o valoare maximă puțin pronunțată pentru $p_2 = 4-6$ bar; întrucît randamentul mecanic η_m al compresorului se ameliorează la creșterea lui p_2, se constată că randamentul exergetic la arbore $\eta_{E_a} = \eta_{E_i} \cdot \eta_m$ prezintă și el o valoare maximă, însă estompată, pentru $p_2 \cong 8$ bar, și anume $\eta_{E_a}^{max} = 57\%$;

— creșterea presiunii p_2 antrenează după sine și mărirea presiunii intermediare p_i, însă într-un ritm mai lent, astfel că ritmul de creștere a lui H_{II} este mai pronunțat decît cel al lui H_I, ceea ce explică mărirea rapidă a temperaturii aerului refulat de compresor (fig. 1, c);

— debitul de aer redus la condiții normale $\dot{V}_N$ este puțin afectat la mărirea lui p_2 (fig. 1, d), în sensul că prezintă o ușoară scădere;

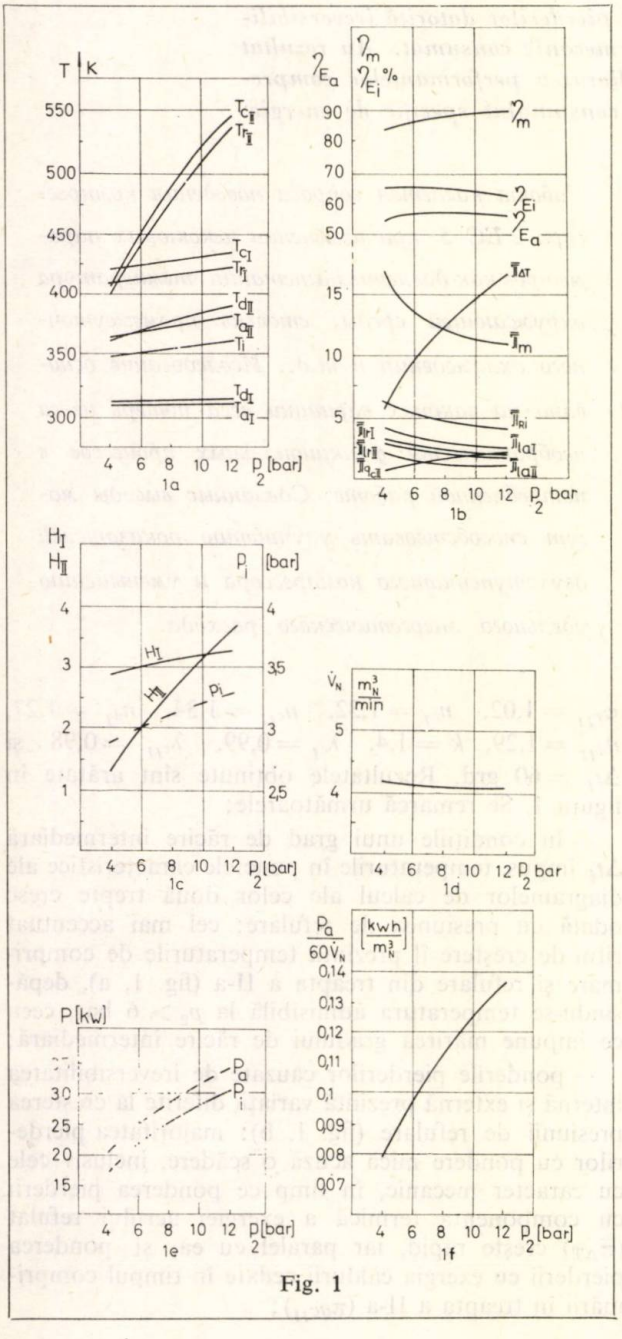


Fig. 1

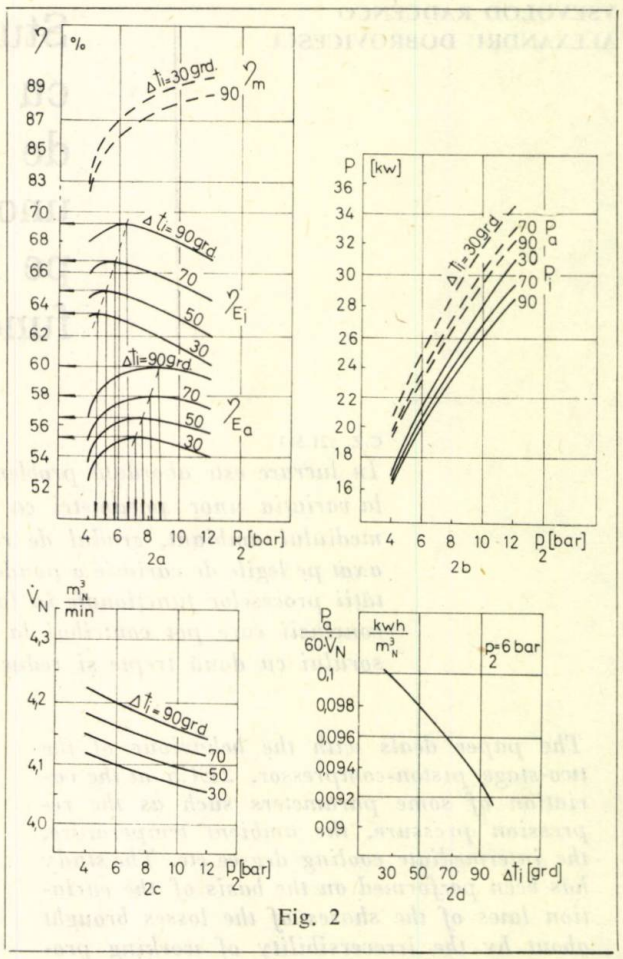


Fig. 2

— creșterea presiunii p_2 a aerului refulat este însoțită de mărirea puterii indicate P_i și, respectiv, la arbore P_a (fig. 1, e);

— observînd legile de variație a lui P_a și $\dot{V}_N$, rezultă că mărirea lui p_2 determină majorarea consumului specific de energie $P_a/(60\,\dot{V}_N)$ necesară pentru producerea unității de volum de aer comprimat redus la condiții normale (fig. 1, f).

2. *Influența gradului de răcire intermediară* Δt_i

În programul de calcul această mărime a fost modificată în limite largi, și anume $\Delta t_i = 30-90$ grd; pentru fiecare valoare a lui Δt_i, presiunea de refulare a fost modificată în limitele menționate, obținîndu-se curbele arătate în figura 2. Se constată următoarele:

— după cum s-a arătat pentru un Δt_i dat, curba $\eta_{E_i} = f(p_2)$ prezintă un punct de maximum; întrucît η_m crește odată cu p_2, rezultă că și curba $\eta_{E_a} = f(p_2)$ are un punct de maximum deplasat spre valori p_2 mai mari (fig. 2, a);

— creșterea gradului de răcire intermediară Δt_i este însoțită, pentru un p_2 dat, de mărirea lui η_{E_i} și de reducerea lui η_m; întrucît ritmul de variație a lui η_{E_i} este superior celui al lui η_m, se constată că și η_{E_a} crește, dar mai lent, odată cu p_2;

— punctele de maximum ale curbelor $\eta_{E_i} = f(p_2)$ și $\eta_{E_a} = f(p_2)$ se deplasează spre valori p_2 din ce în ce mai mari, pe măsură ce Δt_i crește;

— după cum s-a arătat, puterea indicată și, respectiv, la arbore cresc odată cu p_2 (fig. 2, b);

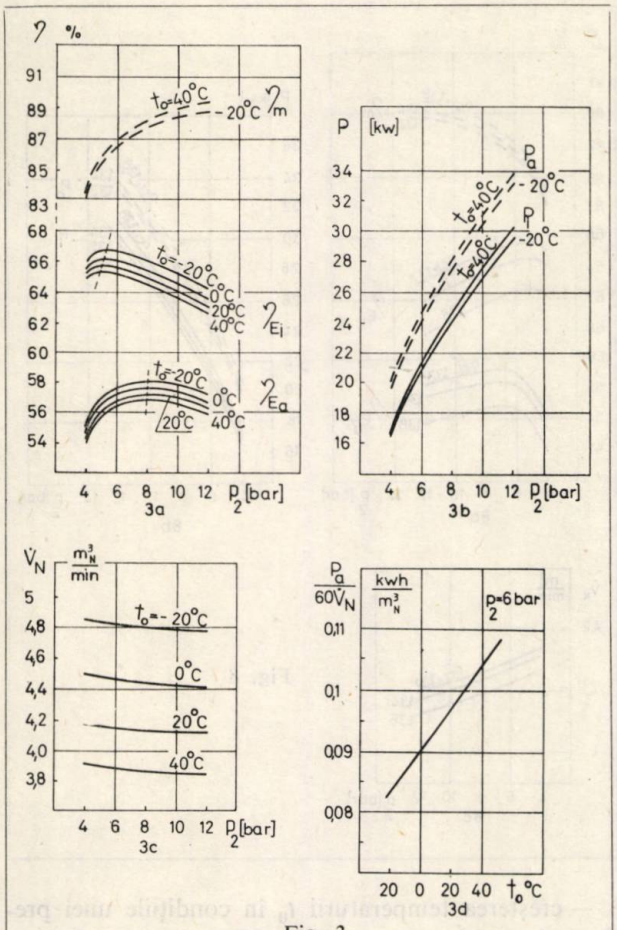


Fig. 3

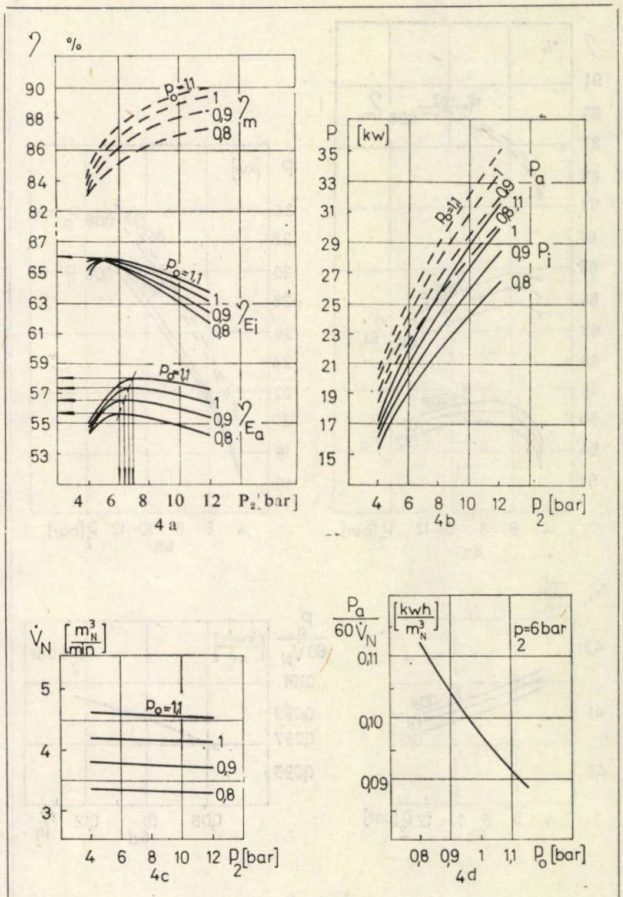


Fig. 4

— mărirea gradului de răcire intermediară Δt_i pentru un p_2 dat este însoțită de scăderea puterilor P_i și P_a;

— a rezultat că mărirea lui p_2 este însoțită de o reducere ușoară a debitului $\dot{V}_N$ (fig. 2, c);

— creșterea gradului de răcire intermediară Δt_i pentru un p_2 dat este însoțită de majorarea debitului de gaz livrat de compresor;

— rezultă că, la creșterea gradului de răcire intermediară Δt_i pentru un p_2 dat, consumul specific de energie $P_a/(60 \cdot \dot{V}_N)$ necesară pentru producerea unității de volum de aer comprimat, redus la condiții normale, scade (fig. 2, d).

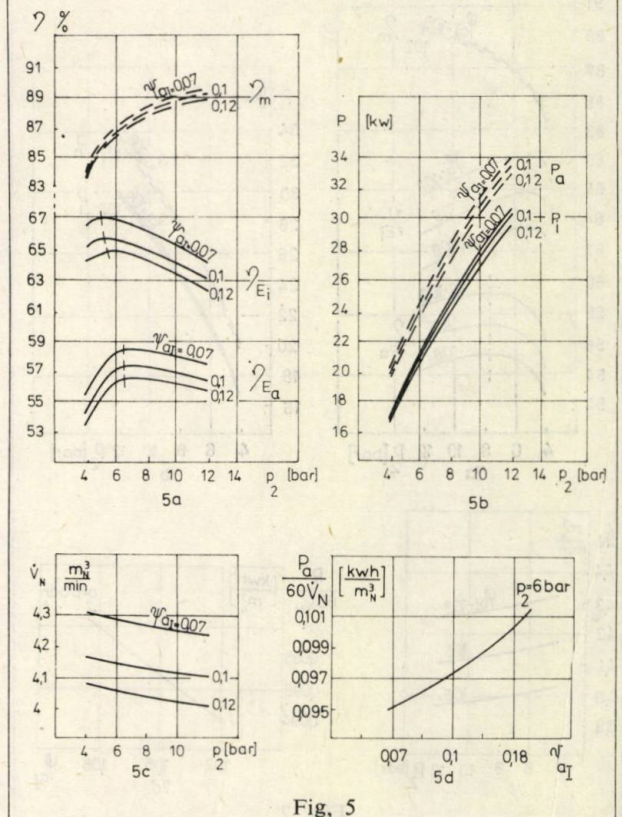
3. *Influența temperaturii aerului atmosferic* t_0

Temperatura t_0 exercită o influență importantă asupra performanțelor compresorului. Această influență, arătată în figura 3, constă în următoarele:

— pentru o presiune p_2 dată creșterea temperaturii $t_0 = -20 \cdots +40°C$ este însoțită de reducerea lui η_{E_i}; întrucît η_m crește odată cu t_0, dar într-un ritm mai lent decît scăderea lui η_{E_i}, rezultă că η_{E_a} se micșorează la mărirea lui t_0 (fig. 3, a);

— variația lui t_0 afectează într-o mică măsură valoarea lui p_2 pentru care η_{E_i} și, mai ales, η_{E_a} prezintă o valoare maximă;

— pentru un p_2 dat puterea indicată P_i și la arbore P_a cresc odată cu temperatura t_0 a aerului aspirat în treapta I (fig. 3, b);



Fig, 5

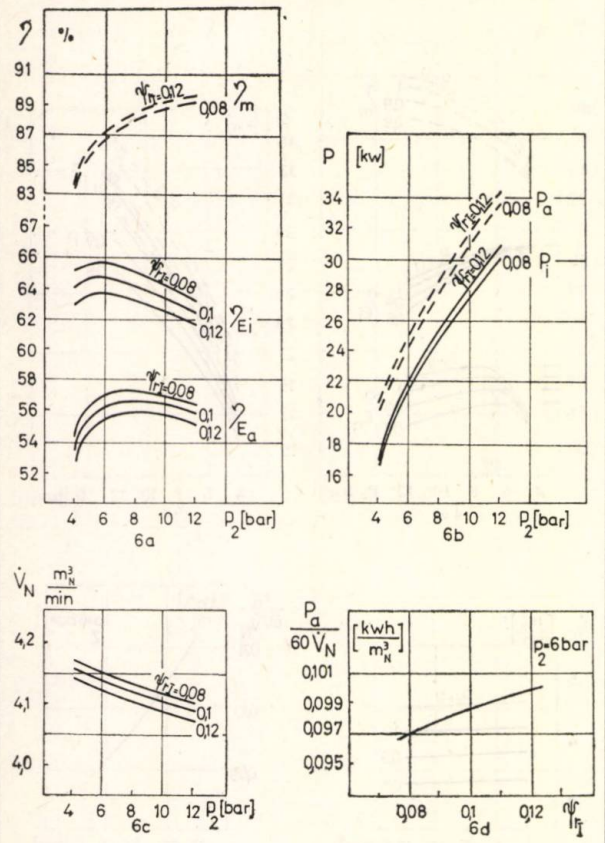


Fig. 6

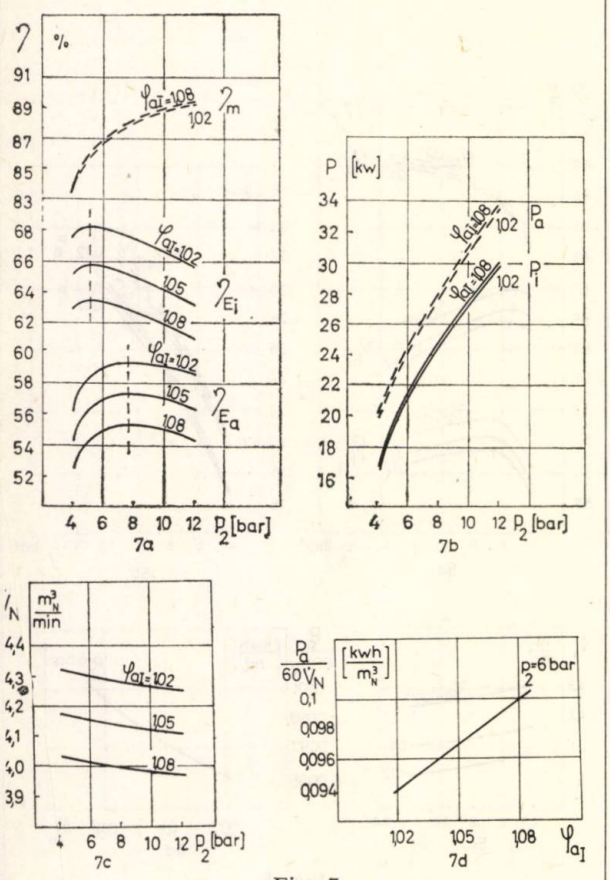


Fig. 7

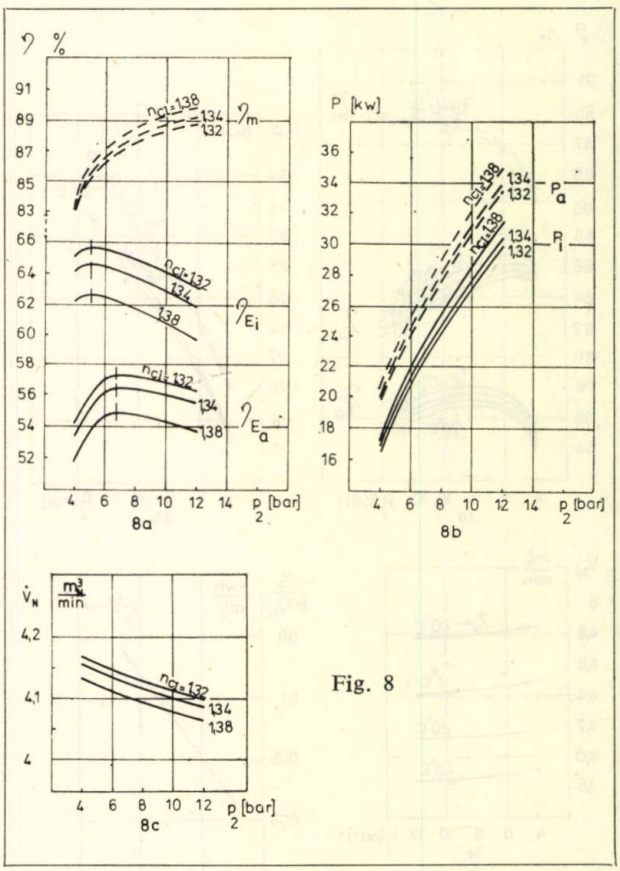


Fig. 8

— creşterea temperaturii t_0 în condiţiile unei presiuni de refulare impuse se reflectă prin reducerea debitului $\dot{V}_N$ (fig. 3, c) şi creşterea consumului specific de energie $P_a/(60\,\dot{V}_n)$ necesară pentru producerea unităţii de volum de aer comprimat, redus la condiţiile normale (fig. 3, d).

4. *Influenţa presiunii aerului atmosferic* p_0

Variaţia presiunii barometrice $p = 0{,}8-1{,}1$ bar, de exemplu cu altitudinea, are efecte interesante, arătate în figura 4. Se remarcă următoarele:

— pentru un p_2 dat, peste 5 bar, mărirea lui p_0 este însoţită de creşterea lui η_{E_i} şi η_m, ceea ce se traduce printr-o majorare accentuată a lui η_{E_a} (fig. 4, a);

— spre deosebire de η_{E_i}, a cărui valoare maximă nu este influenţată de p_0, în cazul lui η_{E_a} această valoare creşte odată cu p_0, iar punctul de maximum corespunde unor valori p_2 din ce în ce mai mari;

— creşterea presiunii aerului aspirat în treapta I este însoţită de mărirea puterilor P_i şi P_a (fig. 4, b);

— evident, mărirea lui p_0 se reflectă prin creşterea debitului de aer livrat de compresor $\dot{V}_N$ (fig. 4, c);

— la mărirea lui p_0, pentru o presiune de refulare p_2 dată, majorarea debitului de aer livrat de compresor $\dot{V}_N$ este mai rapidă decît creşterea puterii P_a, ceea ce conduce la scăderea consumului specific de energie necesară producerii unităţii de volum de aer comprimat redus la condiţiile normale (fig. 4, d).

5. *Influența coeficientului ψ_{a_I} al pierderilor de presiune la aspirația aerului în treapta I*

Variația coeficientului de scădere relativă a presiunii aerului la trecerea prin supapa de aspirație a treptei *I*, $\psi_{a_I} = 7 \ldots 12\%$, exercită o influență importantă asupra performanțelor compresorului cu piston (fig. 5);

— pentru un p_2 dat, accentuarea pierderilor de presiune determină reducerea lui η_{E_i}, η_m și, ca urmare, η_{E_a} (fig. 5, a);

— punctul de maximum al lui η_{E_i} se deplasează spre valori p_2 din ce în ce mai mari, în timp ce poziția acestui punct nu este afectată de variația lui ψ_{a_I};

— evident, accentuarea laminării aerului prin supapa de aspirație a treptei *I* se traduce prin reducerea puterilor P_i, P_a și, respectiv, a debitului $\dot{V}_N$ (fig. 5, b și c);

— pentru un p_2 dat, scăderea debitului $\dot{V}_N$ cu accentuarea pierderilor de presiune este mai importantă decît reducerea puterii P_a; în consecință, consumul specific de energie $P_a/(60\ \dot{V}_N)$ crește (fig. 5, d).

6. *Influența coeficientului ψ_{r_I} al pierderilor de presiune la refularea aerului din treapta I*

Această influență, obținută pentru $\psi_{r_I} = 8—12\%$, este arătată în figura 6. Se observă următoarele:

— pentru un p_2 dat, creșterea lui ψ_{r_I} este însoțită de reducerea lui η_{E_i} și de o anumită mărire a lui η_m; întrucît scăderea lui η_{E_i} este mai accentuată, se constată că η_{E_a} acuză o micșorare la accentuarea laminării aerului în supapa treptei *I* (fig. 6, a);

— mărirea lui ψ_{r_I} conduce la creșterea puterilor P_i și P_a, la o presiune de refulare dată (fig. 6, b);

— accentuarea laminării în supapa de refulare a treptei *I* determină reducerea debitului $\dot{V}_N$ la un p_2 dat (fig. 6, c) și creșterea consumului specific de energie $P_a/(60 \cdot \dot{V}_N)$ (fig. 6, d).

7. *Influența coeficientului φ_{a_I} de încălzire a aerului aspirat în cilindrul treptei I*

Coeficientul φ_{a_I} care ia în considerare aportul de căldură de la pereții cilindrului și influența gazului destins din spațiul mort exercită o influență interesantă (fig. 7), și anume:

— creșterea lui $\varphi_{a_I} = 1{,}02—1{,}08$, adică amplificarea aportului de căldură, determină reducerea lui η_{E_i}; întrucît η_m prezintă variații nesemnificative pentru p_2 dat, se constată că și η_{E_a} se micșorează la mărirea lui φ_{a_I} (fig. 7, a);

— presiunea p_2 corespunzătoare lui $\eta_{E_i}^{\max}$ și $\eta_{E_a}^{\max}$ nu este influențată de φ_{a_I};

— intensificarea aportului de căldură determină, pentru un p_2 impus, o creștere nesemnificativă a puterilor P_i și P_a (fig. 7, b);

— mărirea lui φ_{a_I} se reflectă prin reducerea debitului $\dot{V}_N$ de aer livrat (fig. 7, c);

— urmărind legile de variație a lui P_a și $\dot{V}_N$, rezultă că intensificarea aportului de căldură determină majorarea consumului specific de energie $P_a/(60 \cdot \dot{V}_N)$ (fig. 7, d).

8. *Influența exponentului politropic n_{c_I} al comprimării aerului în treapta I*

Reducerea fluxului de căldură evacuat în procesul de comprimare a aerului din treapta *I* se traduce prin creșterea exponentului politropic al acestui proces. Presupunînd că $n_{c_I} = 1{,}32—1{,}38$ se constată, după cum rezultă din figura 8, următoarele:

— la mărirea lui n_{c_I} are loc reducerea lui η_{E_i} și o ușoară creștere a lui η_m; observînd ritmurile de variație a celor două mărimi, rezultă că η_{E_a} scade la creșterea lui n_{c_I}, pentru un p_2 dat (fig. 8, a);

— apropierea comprimării de un proces adiabat este însoțită de creșterea puterilor P_i și P_a (fig. 8, b) și reducerea debitului $\dot{V}_N$ (fig. 8, c).

Concluzii

În lucrare este abordată problema comportării compresorului cu două trepte 2EC5, fabricat de întreprinderea „Timpuri Noi" — București, la variația unor factori funcționali, ca: presiunea de refulare, gradul de răcire intermediară, parametrii aerului atmosferic, coeficienții pierderilor de presiune în supapele primei trepte ș.a. Studiul acestei comportări are la bază legile de variație a ponderilor pierderilor determinate de ireversibilitate în consumul de lucru mecanic la arborele compresorului sintetizate, în ultimă instanță prin legea de modificare a randamentului exergetic (izotermic) la arbore. Devine posibilă în acest fel aprecierea, încă din etapa de proiectare, a performanțelor compresorului cu două trepte și aplicarea unor măsuri de îmbunătățire a acestora care vizează, în final, reducerea consumului specific de energie necesară pentru producerea unității de volum de aer comprimat.

Intrat în redacție: 5.VII.1982

NICULINA BOLD
ROMULUS CATILINA
GHEORGHE POP

Analiza prin spectrofotometrie în IR a unor substanțe bituminoase

C.Z. 665.65: 543.42.062

În vederea măririi gradului de cunoaștere a caracteristicilor bitumenelor solide din diverse zăcăminte de substanțe minerale utile, se studiază structurile chimice ale acestora prin spectrofotometrie în infraroșu. Spectrele obținute pe probele studiate au fost comparate cu probele etalon din literatura de specialitate pentru cărbune, petrol și kerogen. Elementele structurale de bază sînt: grupele de hidrocarburi cu diferite forme de legătură (alifatică, aciclică și aromatică), structurile carbociclice și heterociclice (oxigenate, nitrate, sulfurate), grupele funcționale periferice oxigenate (sub formă de carboxizi, hidroxizi și fenoli), grupele azotoase, grupele cu sulf, lanțuri alifatice laterale, legături în punte între diversele structuri (grupe metilenice și metinice, heteroelemente, grupa iminică).

The infrared spectrophotometric anaylsis is used for the research of solid bitumens in various mineral deposits, as such analyses enlarge the level of knowledge regarding the characteristics of the above mentioned bitumens. The spectra obtained for the investigated samples were compared with standard spectra from reference literature for coal, oil and kerogen. The basic structural elements are: the hydrocarbon groups with various linking forms (aliphatic, acyclic and aromatic); the carbocyclic and heterocyclic structures oxigenated and sulphurated); the functional peripheric oxygenated groups (in the from of carboxyl, hidroxides and phenols); the nitrous groups, the sulphide groups, lateral aliphatic links, bridge links between warious structures (methylenic and methynic groups, heteroelements, the imino groups).

Для более глубокой характеристики твердых битумов различных залежей были изучены их химические структуры с помощью ИК спектрофотометрии. Полученные спектры сопоставлялись с литературными эталонами для угля, нефти и керогена. Основными структурными элементами являлись: группы углеводородов с различного вида связьями (алифатической, ациклической и ароматической), карбоциклические и гетероциклические структуры (окисленные, азотиррованные, сульфурированные), периферийные окисленные группировки (в виде карбоокисей, гидроокиссей и фенолов), азотистые группы, серусодержащие группы, боковые алифатические цепочки, мостиковые связи между различными структурами (метиленовые и метинные группы, гетероменты, иминная группа).

Din literatura de specialitate rezultă că s-au efectuat o serie de studii cu privire la structura bitumenelor [1—3, 6, 7, 14] a cărbunilor [9,—11] și petrolului [4, 12, 13] prin spectrofotometrie în infraroșu, în dorința de a pune în evidență cît mai clar elementele structurale de bază.

Aplicarea spectrofotometriei în infraroșu a început cu aproximativ 50 de ani în urmă. Principala dificultate în interpretarea rezultatelor spectrale și diverselor produse constă în compoziția complexă a substanțelor. Pentru un produs pur, structura poate fi determinată prin spectrofotometria în infraroșu destul de ușor, în timp ce pentru o substanță complexă problema este mult mai complicată.

Glebovskaia și Zaharov [1] au analizat spectrele în infraroșu la o serie de bitumene din Uniunea Sovietică și au ajuns la concluzia că toate sînt caracterizate prin structuri aromatice și pentru unele fracțiuni sînt caracteristice sistemele condensate biciclice.

Stewart [2] a analizat cu ajutorul spectrofotometriei în infraroșu fracțiunile unor bitumene în care a observat clar benzi de absorbție care provin din structuri alifatice, aromatice, precum și unele grupe (C=O, C—O, O—H, N—H). Modificarea

Ing. NICULINA BOLD și ing. ROMULUS CATILINA, Institutul de fizică și inginerie nucleară — București.
Ing. GHEORGHE POP, Întreprinderea de metale rare — București.

intensității acestor benzi a dus la concluzia că sînt compuși diferiți în fracțiuni.

Gardner și alții [3] utilizînd datele spectrofotometriei în infraroșu și a rezonanței paramagnetice a întocmit structura unei molecule „medii" la unele fracțiuni de bitum.

Iacenko și Gucaliulc [4] cercetînd cu ajutorul analizei în infraroșu bitumul țițeiului din Muniailinsk, au constatat că benzile cele mai intense din spectru sînt următoarele:

2926—2861; 1457—1452, 732 cm^{-1}(CH_2)

2956, 1380 cm^{-1}—CH_3

1580—1570; 906—815; 948—830 cm^{-1} (aromatice)

1688—1660 cm^{-1}(C—O)

1265—1250 cm^{-1} (C—O—C)

Campbell și Wright (1964) [5] au studiat modificările spectrelor în infraroșu datorate oxidării.

Smith, Schuetz și Hodgson [6] au ajuns la concluzia că bitumul necunoscut poate fi identificat prin măsurători cantitative ale absorbțiilor în spectrele infraroșii la 720, 1370 și 2920 cm^{-1}. Cercetînd rezistența bitumului la condițiile atmosferice, au ajuns la concluzia că aceasta descrește cu creșterea absorbției la 1 380 și 945 cm^{-1}.

Peterson [7] a studiat cu ajutorul spectrofotometriei în infraroșu natura legăturilor de hidrogen la bitum, observînd benzile de absorbție OH și NH în regiunea 3 600—3 100 cm^{-1}. A ajuns la concluzia că toate grupele OH și NH prezente, participă la formarea punților de hidrogen care sînt în general intermoleculare.

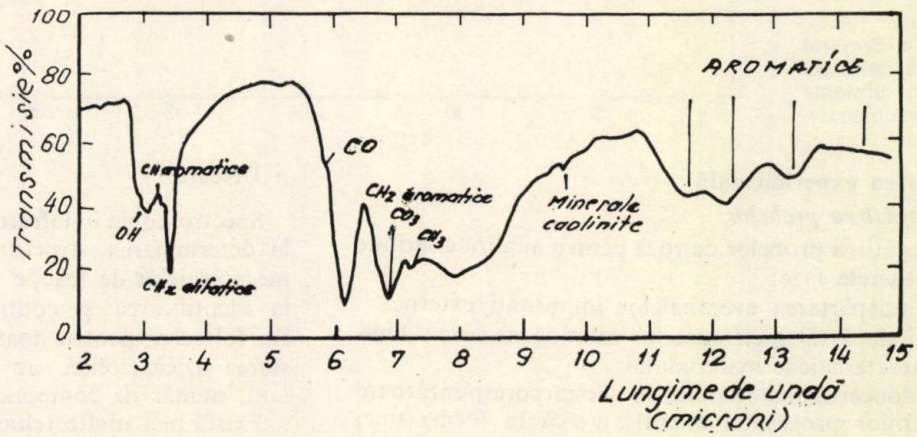


Fig. 1. Spectrul în infraroșu tip pentru cărbune.

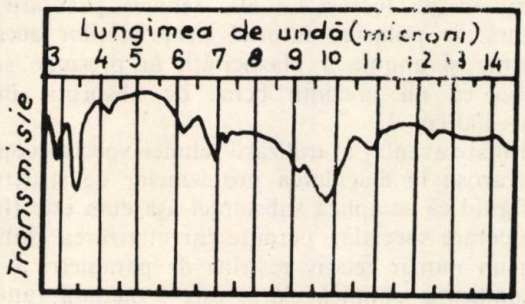


Fig. 2. Spectrul în infraroșu tip pentru petrol.

Helm și Peterson [8] au studiat benzile de absorbție de la 1 700 cm^{-1} și au ajuns la concluzia că banda de 1 740 cm^{-1} provine de la acizii carbonici.

Autorii acestei lucrări au studiat elementele structurale de bază ale substanțelor bituminoase. Spectrele înregistrate pe un mare număr de probe aparținînd diferitelor varietăți de substanțe, au fost comparate cu spectre tip pentru cărbune (fig. 1) [15], petrol (fig. 2) [16], kerogen (fig. 3) [17] și interpretate conform datelor din literatură [16, 18] (tabelele 1 și 2).

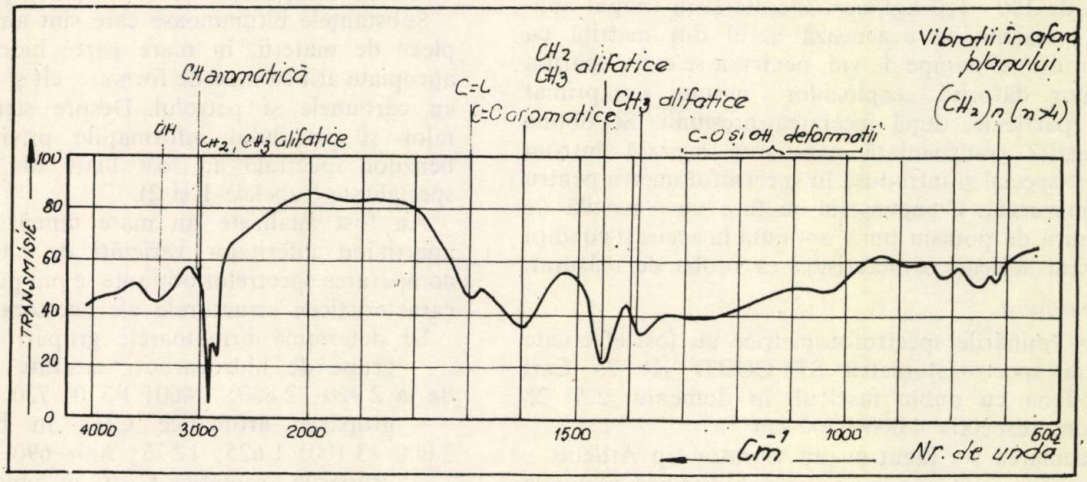


Fig. 3. Spectrul în infraroșu tip pentru kerogen.

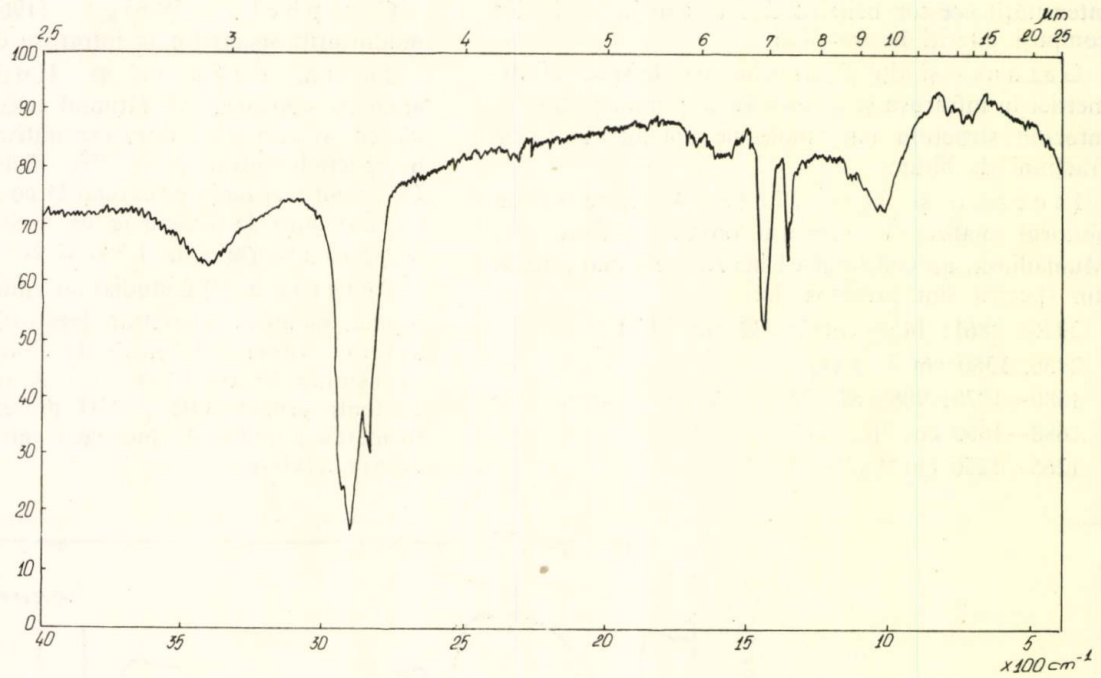


Fig. 4. Spectrul în infraroşu al unei substanţe bituminoase.

Partea experimentală

Pregătirea probelor

Pregătirea probelor de rocă pentru analiză cuprinde următoarele faze:

— îndepărtarea eventualelor impurităţi externe;

— îndepărtarea elementelor neomogene care schimbă caracteristicile materialului;

— aducerea materialului în starea corespunzătoare condiţiilor procesului analitic, adică în forma unei mase omogene măcinate pînă la o anumită granulaţie.

Eventualele impurităţi exterioare se îndepărtează în timpul controlului vizual, astfel că în analiză se ia materialul cît mai pur.

Modul de lucru

Substanţa de analizat se macină pînă la o granulaţie foarte fină de ordinul micronilor. S-au luat apoi cantităţi de probă cuprinse între 0,1—1 mg şi s-au amestecat cu 200 mg bromură de potasiu în celula unui vibrator. După amestecare, pulberea obţinută se introduce într-o matriţă de oţel inoxidabil şi apoi se presează într-o presă hidraulică cu o forţă de 100—150 kgf/cm^2. Înainte şi în timpul aplicării presiunii se evacuează aerul din matriţă cu ajutorul unei pompe de vid, pentru a se evita apariţia fisurilor datorită „exploziilor" aerului comprimat între particule, după încetarea presiunii. Se obţine o pastilă transparentă care este aşezată într-un suport special şi introdusă în spectrofotometru pentru a fi măsurată. Compensaţia se face cu o pastilă de bromură de potasiu pură obţinută în aceleaşi condiţii şi avînd aceleaşi caracteristici ca proba de măsurat.

Aparatura

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu un spectrofotometru SPFCORD IR 75 Carl Zeiss-Jena cu dublu fascicul, în domeniul 2,5—25 microni respectiv 4 000—500 cm^{-1}.

Măcinarea s-a făcut cu un vibrator tip Ardene.

Presarea s-a făcut cu o presă hidraulică zecimală tip DP 36 într-o matriţă tip PW20.

Discuţii

Spectroscopia în infraroşu îşi găseşte o largă utilizare la determinarea structurii moleculare, la elucidarea mecanismelor de reacţie sau a cineticii unor reacţii, la identificarea şi controlul purităţii substanţelor. Se foloseşte pentru toate substanţele indiferent de starea fizică (solidă sau lichidă), greutatea moleculară, număr de componente sau solubilitate.

Există mai multe tehnici de preparare a probelor. Autorii acestei lucrări au ales tehnica pastilării în bromură de potasiu, datorită proprietăţilor acestei substanţe şi anume a plasticităţii la presiune şi a faptului că nu prezintă benzi de absorbţie între 5 000—400 cm^{-1}.

Un mare avantaj al utilizării tehnicii spectroscopice în infraroşu în elucidarea problemelor de structură este faptul că se aplică substanţei aşa cum este (fără o prelucrare specială), permite caracterizarea globală printr-un număr relativ restrîns de parametri avînd o semnificaţie chimică clară, este o metodă rapidă, consumă puţin material, timpul de analiză este scurt, structura compusului nu se modifică prin analiză.

Substanţele bituminoase care sînt amestecuri complexe de materii, în mare parte hidrocarburi, sînt apropiate atît ca mod de formare, cît şi ca proprietăţi, cu cărbunele şi petrolul. Despre structura cărbunilor şi petrolului informaţiile privind atribuirea benzilor spectrale au fost luate din literatura de specialitate (tabelele 1 şi 2).

Au fost analizate un mare număr de substanţe aparţinînd diferitelor varietăţi de bitumene şi din compararea spectrelor obţinute se pot pune în evidenţă caracteristicile structurale ale acestora.

Se determină următoarele grupări:

— grupe de hidrocarburi saturate — în benzile de la 2 920—2 850; 1 460; 1 370; 720 cm^{-1};

— grupările aromatice CH — în benzile de la 3 000—3 100; 1 625; 1 575; 900—690 cm^{-1};

— grupările aromatice C=C în banda de la 1 600 cm^{-1};

Tabelul 1

DATE PRIVIND STRUCTURA CĂRBUNILOR

Nr. de undă, cm^{-1}	Lungimea de undă, μ	Cui poate fi atribuită banda
5 000	2,0	Absorbția electronică; benzi de vibrație armonice
3 300	3,0	Legături de hidrogen—OH sau NH); fenoli;
3 030	3,30	CH nesaturate
2 950	3,38	CH_3
2 920 2 860	3,42 3,50	Naftenic și/sau CH_x alifatic
2 780 2 350	3,60 4,25	Legături de hidrogen—OH mai puternice decît la 3,0 μ
1 900 1 780	5,25 5,60	Benzi aromatice, stabilite pentru 1,2-di și 1,2,4-trisubstituite
1 700	5,9	C=O
1 610	6,2	C=O...OH (și) sau CC aromatic cu —O— substituent) Carboxilați
1 590 1 470	6,3 6,8	Benzi aromatice
1 375	7,25	Grupări CH_3
1 330 1 110	7,5 9,0	C=O în structuri alifatice
1 040 910	9,6 11,0	Argile minerale
860	11,6	CCH aromatic în inele individuale și/sau condensate
833	12,0	1,4 — în cărbuni cu lanț ridicat
690—400	14,5—25	Absorbție generală; benzile mineralelor

— grupările oxigenate și anume:

— grupări carboxilice la 1 700 cm^{-1};

— grupări carbonilice la 1 655—1 600 cm^{-1};

— legături C—O—C;

— eteri alifatici la 1 150—1 060 cm^{-1};

— eteri aromatici la 1 290—1 230 cm^{-1};

— grupa hidroxilică — în banda de la 3 500—3 100 cm^{-1};

— apa moleculară — în banda de la 3 500—3 400 cm^{-1};

— steril în benzile de la 860; 760—780; 690 cm^{-1}.

Concluzii

În această lucrare în urma cercetărilor efectuate s-a pus la punct o metodă de preparare și analiză a substanțelor prin spectrofotometrie în infraroșu și de interpretare a spectrelor obținute prin compararea directă cu spectre tip din literatură.

Spectroscopia în infraroșu prezintă o serie de avantaje față de alte metode, prin faptul că proba poate fi caracterizată în întregime, structura compusului nu se modifică, folosește o cantitate foarte mică de material pentru analiză, timpul de analiză este scurt, este o metodă rapidă.

Spectrul în infraroșu are o alură strict individualizată, devenind criteriul de identificare a substanțelor, asemenea amprentelor digitale la oameni.

Tabelul 2

DATE PRIVIND STRUCTURA PETROLULUI

Lungimea de undă, μ	Cui poate fi atribuită banda
2,9	Întinderii OH din grupa C—OH
3,4	Întinderii C—H (CH_2 și CH_3 alifatici)
5,9	Întinderii C=O (acizi, esteri, aldehide, cetone)
6,2	—C=C—C=C— (vibrația inelului aromatic)
6,9	Îndoirii C—H (CH_3 alifatic) (CH_2 alifatic)
7,3	Îndoirii C—H (CH_3 alifatic)
7,5—10,0	Structuri oxigenate; grupe aromate și carbonil
9,0—9,1	Întinderii C—O (alcooli, eteri)
9,6—9,9	Întinderii C—O, C—O—C (aromate, steril)
11,0	Deformației —OH a acizilor carboxilic și alcoolilor
11,5—13,5	Structuri aromatice (sisteme policondensate și aromatice)
13,9	Parafina cu lanț lung

Din compararea spectrelor tip din literatură pentru cărbune, petrol și kerogen cu spectrele obținute pe substanțele analizate (fig. 4) se observă o mare asemănare în ceea ce privește maximele de absorbție caracteristice anumitor grupe structurale, deci sînt asemănătoare și în ceea ce privește structura, respectiv originea lor.

Aceste elemente pot servi în lucrările de cercetare geologică la:

— alegerea metodelor de cercetare;

— orientarea mai judicioasă a lucrărilor de cercetare;

— aprecierea perspectivelor unor zăcăminte sau zone de interes.

Bibliografie

1. GLEBQVSKAIA, E.A., ZAHAROV, A.A., DAN S.S.S.R. 1953, p.865.
2. STEWART, J.F., J. Res. Nat. Bureau Stand, **58**, 265, R.P. 1957, p.2759
3. GARDNER, R. A., HARDMAN, H. F., JONES, A. Z., WILLIAMS R. B., J. Chem. and Eng. Data, **4**, 1959, p. 155.
4. JACENKO, F. Ja., GUCALJUK, V.G., JAN Kazaskoi SSR, 1961, p. 99.
5. CAMPBELL, P. G., WRIGHT, J. R., Res. Nat. Bureau Stand. **68** C, 1964, p. 115.
6. SMITH, C. D., SCHUATZ, C. C., HEDGSON, R. S., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop, **5**, 1966, p. 153.
7. PETERSON, J. C., Fuel, **46**, 1967. p. 295.
8. HELM, R. V., PETERSON, J. C., Anal. Chem. **40**, 1968, p. 1100.
9. FRIEDEL, R. A., QUEISER, Y,. A., Anal. Chemistry, **28**, nr. 1, 1956, p. 22.
10. BROWN, J. K., J. Chem. Soc. 1—3, 1955, p. 744
11. BROWN, J. K., J. Chem. Soc. 1—3, 1955, p. 752
12. BOTNEVA, T. A., MAXIMOV, C. P., Gheolog. Nefti i Gaza, **5**, 1969, p. 33.
13. BOTNEVA, T.A., ȘULOVA, N. S., Gheologhia Nefti i Gaza, **9**, 1968, p. 24.
14. FAIZULLINA, F. M., Himia Tverdove, Topliva, **1**, 1968, p. 68.
15. FRIEDEL, R.A., QUEISER, Y. A., Anal. Chem. **28**, nr. 1, 1956, p. 24
16. HAJI VASILIOU, A., KERR, P. F. Econ. Geol. **67**, nr. 1, 1972, p. 43, 44
17. ESPITALIÉ, J., DURAND, B., ROUSSEL, J.C., SOURON, C., Rev. Inst. Franc. Petrole, XXVIII-1, 1973, p. 39.
18. KENDALL, R., Applied Infrared Spectroscopy, Reinhold Publication Corporation, New York, 1966, p. 320.

Intrat în redacție: 12.IV.1982

TITUS CONSTANTINESCU
EMIL POPA

Puritatea propranololului și controlul calității sale

C.Z. 543.544

Propranololul clorhidrat (I·HCl) conține în numeroase cazuri impurități provenite dintr-un proces de fotooxidare. Opalescența sau tulburarea unor soluții apoase 2% din I·HCl se datorește soluției coloidale formate ca urmare a prezenței unui amestec din speciile I·HCl, propranolol bază (I) și [IH]+OH⁻ în care I·HCl (solubil în apă) este solubilizant pentru I (insolubil în apă). Pentru controlul de calitate se recomandă cromatografia pe strat subțire (CSS) și examenul în I R.

Propranolol hydrochloride (I·HCl) often contains impurities resulted from a photooxidation process. The opalescence and turbidity of I·HCl aqueous solutions are caused by colloidal solutions due to the presence of a mixture of I·HCl, propranolol base (I) and (IH)+OH⁻ species, where I·HCl plays the main role in the solubilisation of I (practically insoluble in water). T.L.C. and I.R. tests are recommended for the quality control.

Солянокислый пропанолол (I·HCl) содержит часто примеси, происходящие из процесса фотоокисления. Помутнение водных 2 -х растворов I·HCl происходит от коллоидного раствора, образующегося в следствии присутствия смеси I.HC , основного пропанолола (I) и [IH]+OH⁻, где I·HCl (растворимый в воде) способен растворять I (нерастворимый в воде). Для контроля качества рекомендуются тонкослойная хроматография и ИК анализ.

Propranololul [clorhidrat de *d,l*-1(isopropilamino)-3-(1-naftiloxi-2-propanol)] [1] (IHCl, fig. 1), este un medicament de sinteză din clasa agenților adrenergici betablocanți, important în tratamentul unor afecțiuni cardiace [1—7].

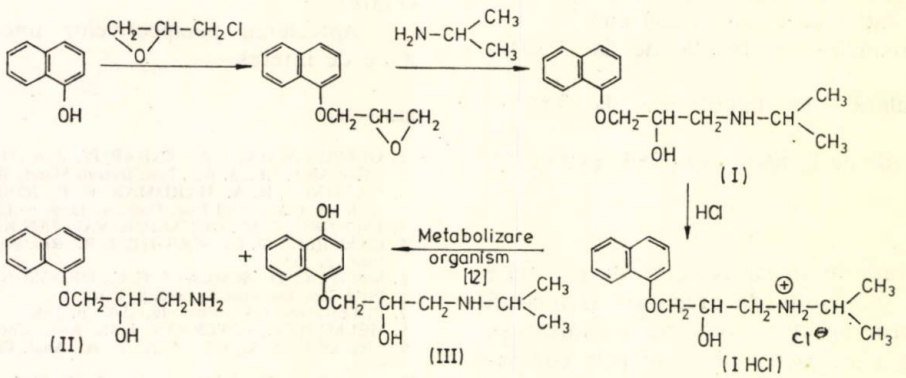


Fig. 1. Sinteza IHCl și posibilitățile de metabolizare.

Se obține sub formă racemică cel mai ușor pe calea arătată în figura 1 [4], existînd indicații de sinteză și prin alte variante mai complicate [8].

Controlul purității produsului IHCl (substanță ca atare sau condiționată sub formă de tablete) a dus la concluzia că, exceptînd analizele de rutină curent aplicate produselor farmaceutice [9, 10] pentru a defini puritatea, trebuie avute în vedere două aspecte suplimentare, dar importante: a) evidențierea și stabilirea limitelor de concentrație în care se pot găsi impuritățile de natură organică; b) controlul aspectului soluției apoase 2%. Aceste două caracteristici de puritate au fost deja incluse în parte în unele farmacopee mai vechi (cazul —*b*— [9]) sau, mai recente (cazul —*a*— prin cromatografie pe strat subțire [10]). Ele nu constituie totuși, deocamdată, un criteriu, comun acceptat, de apreciere a calității produsului IHCl.

Dr. chim. TITUS CONSTANTINESCU și chim. EMIL POPA, ICECHIM-București. Centrul de chimie fizică.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PRODUSELOR IHCl OBȚINUTE PRIN SINTEZĂ ȘI/SAU PURIFICARE

IHCl obținut	R, %	Caracteristici						
		aspect	p.t., °C	Cl, %	conținut în IHCl, %	examen CSS	soluție H_2O 2%	*p*H soluție apoasă 2%
Prin sinteză pornind de la I purificat	80—85	cristale albe	164	12,01	100,4	unitar	limpede și incoloră	5,61
Prin sinteză pornind de la I nepurificat	80—85	cristale slabe gălbui	163	12,03	100,0	impurități cu Rf≠IHCl	limpede și incoloră	5,23
Purificînd un produs IHCl a cărui soluție apoasă 2% a fost tulbure	60—65	cristale mari albe	163	11,93	100,1	unitar	limpede și incoloră	5,56
Purificînd un produs IHCl rezultat prin sinteza descrisă, pornind de la I impur	60—65	cristale mari albe	164	12,02	100,0	unitar	limpede și incoloră	5,60

* Citat din literatura de specialitate 163—164°C [1,3]; 161—163°C[4]

Lucrarea de față prezintă rezultatele studiilor întreprinse în direcțiile menționate, evidențiind din acest punct de vedere o corelare certă a calității cu condițiile de sinteză. Cunoscînd natura unora dintre impuritățile organice care pot însoți frecvent IHCl și cauzele care nu permit obținerea unei soluții apoase 2%, perfect limpede, se pot corecta condițiile de sinteză pentru a se obține IHCl de puritatea dorită. Se pot indica astfel și modalitățile de analiză adecvate caracterizării purității.

Partea experimentală

Produse și reactivi. În experimentări s-a utilizat IHCl substanță ca atare sau condiționată din producția curentă (indigene sau din import sau sintetizate după rețetele menționate în continuare); baza (I) — din producția curentă; solvenții și ceilalți reactivi utilizați în experimentări cu excepția fazelor staționare pentru cromatografie pe strat subțire (CSS) au fost indigeni de tip c.p. și p.a.

Obținerea IHCl pur a cărui soluție apoasă 2% este limpede și incoloră

a. Sinteza IHCl pornind de la I purificat (prin recristalizare din ciclohexan [1]; p.t. = 98°C, citat 96°C [1]: unitar la examenul prin CSS) s-a realizat prin barbotarea HCl gazos (uscat), sub agitare, într-o soluție 2% I în toluen, la 80°C. Caracteristicile produsului obținut sînt menționate în tabelul 1.

b. Sinteza IHCl plecînd de la I nepurificat. S-a procedat ca în cazul precedent (*a*), utilizînd un produs I nepurificat. În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile produsului obținut. Purificarea produsului IHCl rezultat s-a făcut în condițiile descrise în continuare (*c*). S-a obținut după purificare un produs pur cu caracteristicile prezentate în cazul (*a*).

c. Purificarea IHCl. S-a realizat prin recristalizare dintr-o soluție de concentrație 8% în alcool *n*-propilic, în prezența cărbunelui animal. Caracteristicile produsului rezultat sînt menționate în tabelul 1.

Izolarea produsului insolubil în apă (din soluția apoasă 2% IHCl tulbure)

S-a realizat conform modului de lucru indicat în figura 2a. S-au efectuat mai multe experimentări pentru a se obține o cantitate mai mare de reziduu.

Identitatea celor trei produse I, IHCl și $[IH]^+OH^-$ prezenți în reziduu s-a dovedit prin modul de lucru indicat în figura 2: reacții chimice urmate de analiza prin CSS (fig. 2a, b) și examenul în IR (fig. 5, pentru produsul $[IH]^+OH^-$ izolat prin CSS preparativă). Identitatea produsului $[IH]^+OH^-$ din reziduu s-a confirmat și prin CSS observînd: apariția sa ca urmare a reacției lui I cu apa sau a hidrolizei parțiale a lui IHCl în prezența apei (fig. 3); influența asupra valorilor Rf a anionului X^- pentru speciile de tipul $[IH]^+X^-$ ($X^- = Cl^-$, $HCOO^-$, CH_3COO^- și $C_2H_5COO^-$) obținute din reacția mol la mol în metanol între I și acizii respectivi ($Rf\ I < Rf[IH]^+OH^- < Rf[IH]^+Cl^- < Rf[IH]^+HCOO^- < Rf[IH]^+CH_3COO^- < < Rf[IH]^+C_2H_5COO^-$ figura 2c, detalii la rezultate și discuții).

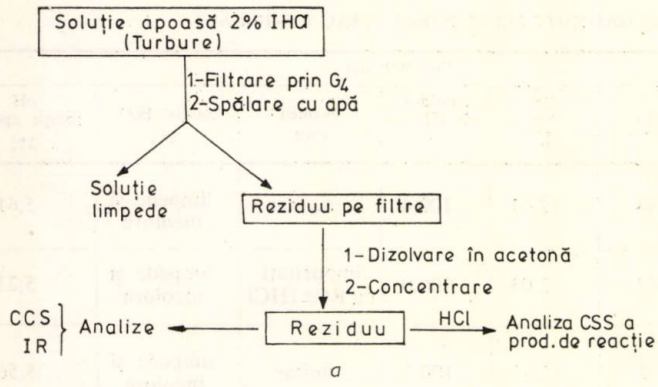
Cercetarea influenței luminii și a radiațiilor UV asupra I și IHCl

Produse I sau IHCl unitare la examenul prin CSS, ca atare sau dizolvate în toluen (pentru I), sau, etanol (pentru IHCl) au fost lăsate la lumină (la temperatura camerei) mai multe zile sau, au fost iradiate 10—15 min. cu o lampă de mercur (la temperatura camerei). După acest tratament, probele s-au analizat din nou prin CSS (fig. 4).

Controlul purității prin CSS s-a realizat în condițiile descrise în tabelul 2.

Analize spectrale. Spectrele în UV s-au efectuat cu un aparat SPECORD, UV-VIS (Carl Zeiss Jena), în cuve de 1 cm, în soluții metanolice.

Spectrele în IR s-au efectuat cu un aparat IR 75 (Carl Zeiss Jena) în pastile cu KBr.



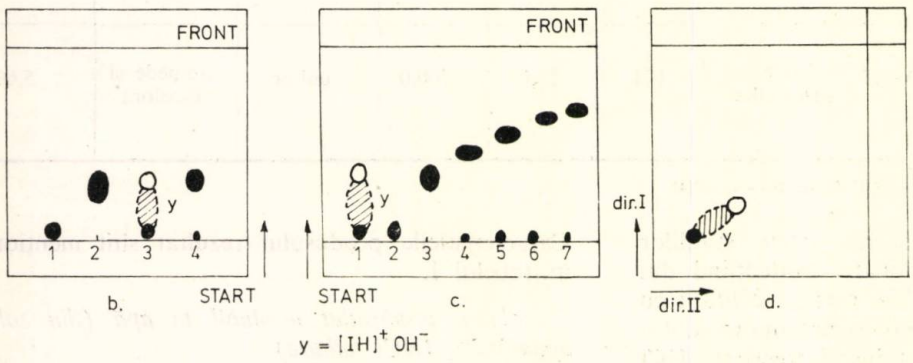


Fig. 2. Izolarea produsului insolubil în apă (*a*) și caracterizarea lui prin CSS (*b* — *d*):

a — modul de lucru pentru izolare și caracterizare; *b* — analiza CSS după reacția reziduului cu HCl (rezultă IHCl); *(1* — I; *2* — IHCl; *3* — reziduu inițial; *4* — reziduu + HCl); *c* — analiza CSS comparativă a reziduului cu compuși de tipul [I H]+ X *(1* — reziduu; *2* — I; *3* — [I H]+ Cl−; *4* — [IH]+ CH_3COO^-; *5* — [IH]+ CH_3COO; *6* — [IH]+ C_2H_5COO); *d* — analiza în diagonală (bidimensională cu aceeași fază mobilă) a reziduului.

Condiții CSS: A, tabelul 2

Determinarea *p*H-ului s-a efectuat cu un aparat RADELKIS (R.P.U.) în soluții apoase 2%.

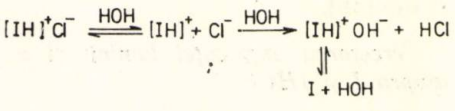
Determinarea conținutului în IHCl s-a făcut prin titrare atît pentru anionul Cl^- (argentimetric) cît și pentru cationul $[IH]^+$ (mediul neapos reproducînd metoda din Farm. Rom. IX).

Rezultate și discuții

a. *Natura unor impurități organice și posibilitățile de determinare a acestora*

Cunoscîndu-se procedeul de sinteză abordat pentru obținerea IHCl, se poate aprecia relativ simplu (de exemplu cromatografic) care ar fi natura unor impurități organice care pot însoți produsul: compuși inițiali (materii prime) și/sau intermediari (purificare incompletă); impurități provenite din materiile prime sau din fazele intermediare ale sintezei (purificare incompletă); impurități provenite prin degradarea ulterioară a produsului (I sau IHCl), ca urmare a unor reacții nedorite.

Cercetările sistematice efectuate au evidențiat că IHCl substanță ca atare sau condiționată sub formă de comprimate poate conține de regulă, impurități organice provenite printr-un proces de fotooxidare. Aceasta, deoarece impuritățile au avut același Rf cu produsele de reacție rezultate prin fotooxidarea IHCl. În acest sens, reacțiile model efectuate au arătat că atît I cît și IHCl în condiții aerobe se descompun identic sub acțiunea luminii sau mai repede, prin iradiere UV, rezultînd compuși care au avut în



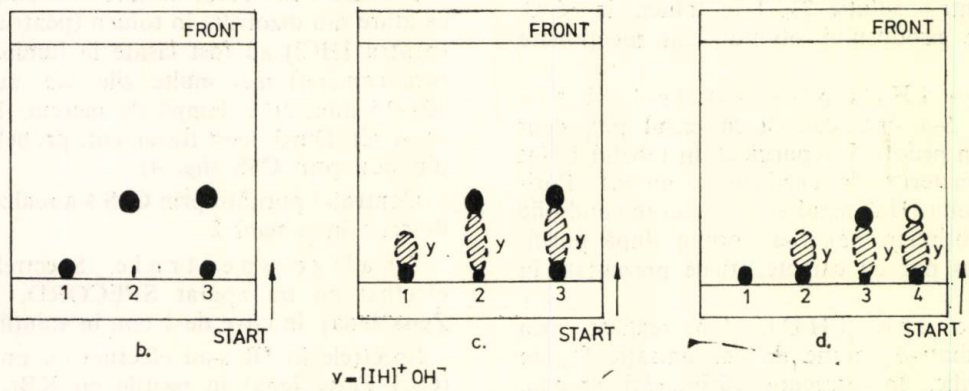


Fig. 3. Influența apei asupra produșilor I și IHCl:

a — reacția IHCl cu apa; *b* — probe dizolvate în metanol *(1* — I; *2* — IHCl; *3* — I + IHCl); *c* — probe dizolvate în apă *(1* — I în apă; *2* — IHCl în apă; *3* — reziduu); *d* — analiza comparativă cu reziduu izolat *(1* — I în metanol; *2* — I în apă; *3* — IHCl în apă; *4* — reziduu în metanol).

Condiții CSS: A, tabelul 2

Tabelul 2

CONDIŢIILE CSS DE ANALIZĂ

Cond.	Scopul analizei	Fază staţionară	Fază mobilă	Detectare
A	Determinarea lui I în IHCl (pentru conc. de circa 2%).	S_1 — plăcile fiind răcite şi păstrate în exicator cu $CaCl_2$ sic	M_1 — ascendent unidimensional în atmosferă nesaturată pe o distanţă de 10—12 cm.	D_1 şi D_2
B	Determinarea impurităţilor organice (produse de fotooxidare)	S_1 sau S_2	M_1; M_2; M_3 ascendent unidimensional pe o distanţă de 10—15 cm; atmosferă nesaturată pentru M_1 şi M_2; atmosferă saturată normal (30 minute pentru M_3.	D_1 şi D_2

Notă

S_1 — silicagel G sau GF_{254} Merck; activat o oră la 110°C; grosime strat 0,250 mm; S_2 — plăci gata preparate cu silicagel (D.C. Fertigplatten-Merck) neactivate; grosime strat 0,250 mm; M_1 — benzen — acetonă — alcool *i*-propilic (5:2:3 V/V); M_2—benzen—acetonă—alcool metilic (6:3:1 V/V); M_3 — toluen—acetonă—alcool metilic—amoniac sol. 25% (4:4,5:1:0,5 V/V); D_1 — localizare pe suport fluorescent la 254 nm; D_2 — reactivul Dragendorff [11].

CARACTERISTICILE SOLUŢIILOR APOASE 2% DIN I ŞI IHCl

Proba	Soluţia apoasă 2%			
	iniţial		după filtrare	
	aspect	*p*H	aspect	*p*H
I	limpede cu precipitat depus	9,8	limpede*	9,6
IHCl proba 1	limpede	5,9	limpede*	5,7
IHCl proba 2	opalescenţă	5,5	limpede*	5,6
IHCl proba 3	tulbure	4,6	limpede*	4,8
IHCl proba 4	foarte tulbure cu depunere de precipitat	7,4	limpede*	7,5

* Soluţiile după filtrare au rămas limpezi timp nelimitat.

ambele cazuri acelaşi Rf. Reacţia este favorizată de dizolvare sau chiar de urmele de solvent (fig. 4).

Rezultă un amestec de compuşi colorat (intensitatea coloraţiei depinzînd de durata expunerii la lumină sau a celei de iradiere). Produsele de reacţie au avut Rf mai mare sau mai mic decît cel al produsului de la care au provenit (I sau IHCl), dovedind în acest fel, schimbări în compoziţie şi structură care au dus la polarităţi diferite (fig. 4).

În literatura de specialitate nu s-au găsit date care să indice care sînt produsele ce pot rezulta prin fotooxidarea IHCl. Sînt menţionate două produse de metabolism în organism (II şi III — fig. 1 [12]). Dintre acestea, compusul III poate mult mai uşor să apară şi dintr-o reacţie de fotooxidare, structura sa conferindu-i un Rf < RfIHCl.

În unele produse de IHCl condiţionate sub formă de comprimate s-au regăsit impurităţile provenite prin fotooxidare. Se poate aprecia astfel în primul rînd, că au fost condiţionate produse care au suferit procese de fotooxidare; nu se exclude totuşi şi posibilitatea ca acest proces să fi avut loc chiar în timpul condiţionării.

În general, concluziile privind uşurinţa de a se fotooxida atît I cît şi IHCl recomandă protejarea produselor faţă de lumină.

În ceea ce priveşte controlul purităţii, acesta se poate realiza uşor prin CSS (condiţiile B — fază mobilă M_2 sau M_3; tabelul 2). Se pot stabili şi criterii semicantitative de puritate prin tehnica curentă (aprecierea mărimii şi intensităţii coloraţiei petei ce reprezintă impuritatea comparativ cu IHCl în diferite concentraţii).

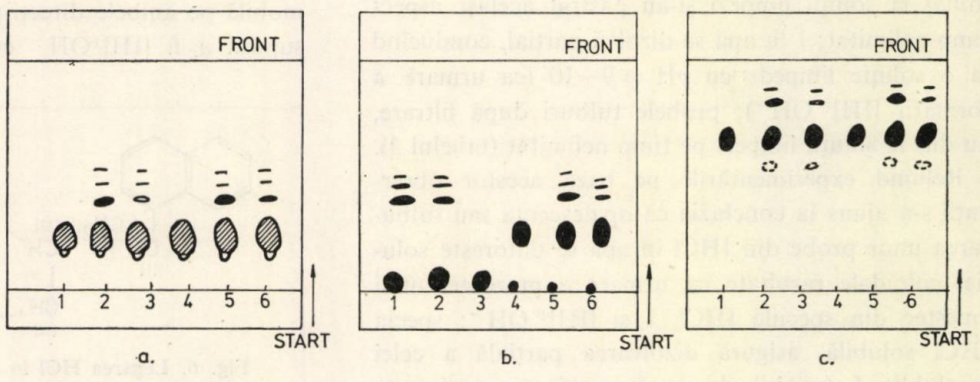


Fig. 4. Determinarea prin CSS a produselor de fotooxidare:
a — condiţii CSS — *B* — fază mobilă M_2 (tabelul 2); *b* — condiţii CSS — *A* — fază mobilă M_1 (tabelul 2); *c* — condiţii CSS — *B* — fază mobilă M_3 (tabelul 2); (*1* — I; *2* — I irad. UV; *3* — I lăsat la lumină; *4* — IHCl; *5* — I HCl irad. UV; *6* — IHCl+ lăsat a lumină).

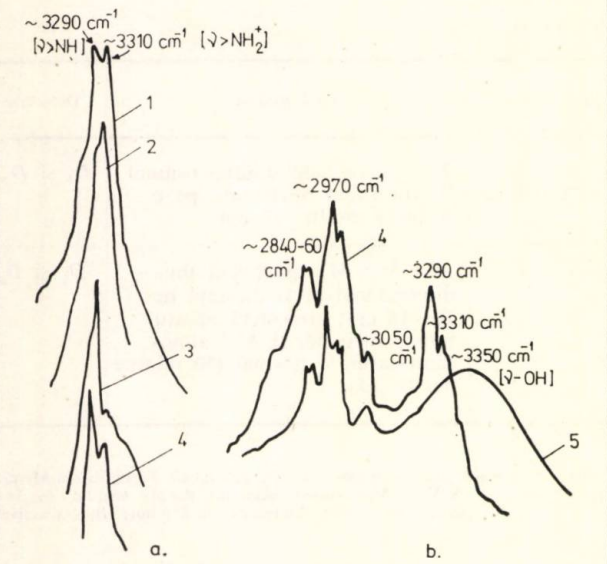


Fig. 5. Analiza în IR:
1 — IHCl (sol. apoasă 2% tulbure); *2* — IHCl (sol apoasă 2% limpede); *3* — I; *4* — I + IHCl; *5* — $[IH]^+ OH^-$ izolat CSS preparativ.

b. *Aspectul soluției apoase 2% IHCl*

În numeroase farmacopei s-a impus ca soluția apoasă 2% IHCl să fie limpede și incoloră [9].

Din acest punct de vedere, analizele efectuate au evidențiat faptul că pot exista probe de IHCl care să nu corespundă, cu toate că, la ceilalți parametri de calitate (ex. p.t., °C, examen CSS, *p*H, conținut etc.), îndeplineau condițiile.

Astfel de probe au condus la soluții apoase 2% slab opalescente, tulburi sau chiar la depunerea de precipitat (în ultimul caz *p*H-ul fiind mai mare decît 7 — tabelul 3).

În literatura de specialitate consultată nu există date care să poată elucida cauzele care produc acest fenomen.

Într-o primă apreciere, s-a considerat că IHCl poate să se hidrolizeze în apă, conform reacției descrise în figura 3a, conducînd la I greu solubil, producînd opalescență.

Ulterior, observațiile experimentale au infirmat această ipoteză deoarece: probele care au condus inițial la soluții limpezi și-au păstrat același aspect timp nelimitat; I în apă se dizolvă parțial, conducînd la o soluție limpede cu $pH = 9-10$ (ca urmare a formării $[IH]^+ OH^-$); probele tulburi după filtrare, au dus la soluții limpezi pe timp nelimitat (tabelul 3).

Reluînd experimentările pe baza acestor observații s-a ajuns la concluzia că opalescența sau tulburarea unor probe din IHCl în apă se datorește soluției coloidale rezultate ca urmare a prezenței unui amestec din speciile IHCl, I și $[IH]^+ OH^-$; specia IHCl solubilă, asigură dizolvarea parțială a celei insolubile I (gradul de opalescență sau turburare este deci condiționat de concentrația în I). Specia $[IH]^+ OH^-$ poate apare atît ca urmare a hidrolizei parțiale a IHCl, cît și în special, a reacției dintre I cu apa (fig. 3a). Aceste concluzii pot fi argumentate de datele experimentale care vor fi discutate în continuare, și care, confirmă de altfel și identitatea acestor specii.

Un produs IHCl a cărui soluție apoasă 2% este limpede, la adaos din I se tulbură (gradul de tulburare și *p*H-ul soluției fiind condiționate de cantitatea din specia I); I în apă este parțial solubil, conducînd la o soluție limpede (*p*H ~ 9) care, însă, se tulbură la adaos din IHCl (*p*H-ul scade în funcție de cantitatea de IHCl adăugată); o soluție limpede din I în alcool *n*-propilic se tulbură la ados din IHCl insolubil în acest solvent (de data aceasta, I îndeplinește rolul de solubilizant pentru IHCl).

Identitatea speciilor IHCl, I și $[IH]^+ OH^-$ prezente în precipitatul izolat din probele turburi (partea experimentală), s-a dovedit prin: reacțiile menționate în figura 2a și analizarea ulterioară a produselor de reacție (fig. 2b); analiza în IR după izolare prin CSS preparativă a speciei presupuse a fi $[IH]^+ OH^-$ a evidențiat o bandă intensă de intensitate mare la 3 350 cm^{-1} atribuită pentru υOH (fig. 5b).

Analiza CSS comparativă a unor compuși de tipul $[IH]^+X^-$ ($X^- = Cl^-$, $HCOO^-$, CH_3COO^-, $C_2H_5COO^-$), arătînd influența anionului asupra valorilor Rf în contextul fază staționară—compus—fază mobilă permite identificarea speciei $[IH]^+OH^-$: salifierea prin efectele sale de blocare a electronilor neparticipanți ai azotului a diminuat interacțiunea cu faza staționară, accentuînd-o însă pe cea cu faza mobilă, în funcție de natura lui X^- (fig. 2c); după cum se constată din figura 3b și 3d, I dizolvat în metanol și apoi cromatografiat duce la o singură pată, ceea ce nu se întîmplă cu I dizolvat într-un amestec de metanol-apă cînd apare o pată cu $Rf > RfI$, identic cu cel presupus a reprezenta $[IH]^+OH^-$ [(fenomen observat și la dizolvarea IHCl în apă (fig. 3c, d)]; cromatografierea „în diagonală" a reziduului izolat (bidimensională cu aceeași fază mobilă pe ambele direcții) a certificat că specia presupusă a fi $[IH]^+OH^-$ era preexistentă în reziduu

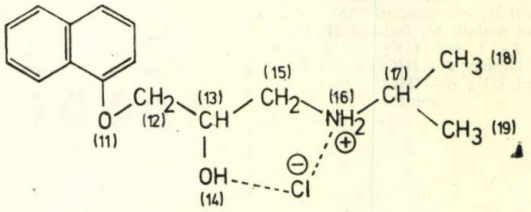


Fig. 6. Legarea HCl în cristalul de IHCl [5, 6].

şi nu a apărut ca urmare a procesului de separare (fig. 2d).

Pe de altă parte, prezenţa speciei I, în cazul probelor de IHCl a căror soluţie apoasă 2% era tulbure, s-a confirmat şi prin IR (în solid, partea experimentală) printr-un studiu comparativ cu probe din IHCl corespunzătoare la acest test şi, respectiv, cu *I* (fig. 5a). Astfel, în cazul probelor ce conduc la soluţii tulburi apare evident, în domeniul 3 290 cm^{-1}, un maxim caracteristic υNH (din I) şi altul la 3 310 cm^{-1} caracteristic νNH_2^+ (din IHCl); pentru probele ce nu se tulbură banda de la 3 310 cm^{-1} este foarte intensă, iar cea de la 3 290 cm^{-1} reprezintă numai un umăr (urme din I); în funcţie de gradul de opalescenţă a soluţiei, spectrul în IR al probei prezintă la 3 290 cm^{-1} o bandă mai intensă sau mai puţin intensă (cantitate mai mare sau mai mică din I).

Aceeaşi analiză comparativă efectuată însă în UV, nu a arătat diferenţe, de unde rezultă faptul că această determinare nu poate constitui un criteriu de certificare a calităţii privind prezenţa sau absenţa speciei I.

Rezultatele experimentale şi concluziile menţionate au relevat faptul că IHCl nu se obţine în toate cazurile corespunzător (lipsit de I).

Încercările de a sintetiza IHCl prin salifierea I (fig. 1) au dus la IHCl lipsit de I numai atunci cînd s-a lucrat în mediu neapos (de preferinţă toluen), folosind HCl gaz. În mediul apos, s-a obţinut întotdeauna un produs necorespunzător, conţinînd un amestec (din speciile IHCl, I şi $[IH]^+OH^-$) care nu a putut fi purificat corespunzător decît din alcool *n*-propilic.

Inconvenientele legate de obţinerea unui produs IHCl corespunzător pot fi corelate cu datele cristalografice existente în literatură [5, 6]. Se arată în acest sens că, în cristalul de IHCl, acidul clorhidric satisface bazicitatea azotului ($pk_bI \simeq 5$, deoarece $pk_a = 9{,}03$ [7]) prin protonare, dar anionul Cl^- este „legat" nu numai de protonul său, ci şi de —OH— de la C_{13} (fig. 6) [5, 6]. Rezultă că, pornind de la I (în care moleculele sînt asociate prin punţi de hidrogen intermoleculare, existînd aceleaşi tipuri şi de legături intramoleculare), se impune să se creeze condiţiile de reacţie care să conducă numai la IHCl prin: desfacerea în prealabil a legăturilor intra- şi intermoleculare pentru a facilita ulterior realizarea legării cu HCl după modelul menţionat pentru cristalul de IHCl; eliminarea oricăror posibilităţi de asociere sau interacţiune cu solventul.

În ceea ce priveşte controlul de calitate, rezultă că testul privind aspectul soluţiei apoase 2% (sau determinarea turbidimetrică) rămîne edificator pentru a semnala prezenţa sau absenţa bazei libere (I). Examenul în IR, de asemenea, poate evidenţia acest aspect (urmărindu-se intensitatea benzii de la 3 290 cm^{-1} caracteristică pentru ν NH din I). Examinarea prin CSS poate, de asemenea furniza informaţii în acest sens, cînd I se află în concentraţii de cel puţin 2% (condiţiile A, tabelul 2). Măsurarea *p*H-ului soluţiei (2% sau 1%) poate furniza informaţii corelate cu acest aspect numai în cazul în care I este prezent în concentraţie mare.

Concluzii

S-a stabilit că propranololul bază (I) şi clorhidratul (IHCl) pot conţine impurităţi organice provenite printr-un proces de fotooxidare. Aceste impurităţi pot fi uşor evidenţiate prin CSS.

Aspectul tulbure al unor soluţii apoase 2% din IHCl se datoreşte soluţiei coloidale formate ca urmare a unui amestec în care sînt prezentate speciile chimice: I, IHCl şi $[IH]^+OH^-$. Specia IHCl asigură solubilizarea lui I, gradul de opalescenţă sau de tulburare fiind condiţionate de cantitatea din I. Specia $[IH]^+OH^-$ rezultă prin hidroliza parţială a IHCl şi/sau din reacţia lui I cu apa.

Pentru a se obţine un produs IHCl lipsit de I, se recomandă ca salifierea lui I să se facă în mediu neapos. Produsele IHCl necorespunzătoare pot fi purificate din alcool *n*-propilic.

Testul privind aspectul soluţiei apoase 2% IHCl, examenul în IR şi chiar prin CSS pot evidenţia prezenţa speciei I, constituind din acest punct de vedere criterii sigure pentru certificarea calităţii.

Bibliografie

1. * * * The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals and Drugs a 8-a ediţie, Merck & Co., Inc. Rahway, N.Y. 1968, p. 875.
2. DUKES, M. şi SMITH, L. H., J Med. Chem., **14**, nr. 4, 1971, p. 326.
3. HOWE, R. şi SHANKS, R. G., Nature, **210**, 1966, p. 1336.
4. BURNS, J., J. of Labelled Compounds, **6**, nr. 1, 1970, p. 45.
5. COTRAIT, M. şi DANGOUMAU. J., C. R. Acad. Sc. Paris, **272**, 1971, p. 205.
6. BARRANS, Y. şi COTRAIT, M., Acta Cryst., B29, 1973, p. 1264.
7. ALMIRASTE, L., FAZI, L. şi DI BITETTO, M., Boll. Chim. Farm., **105**, 11, 1966, p. 816.
8. * * * Chem. Abstr., 63, 1965, 6933c-g; **66**, 1967, 85645z; 66, 1967, 85646a; 75, 1971, 144038g; **82**, 1975, 111811a.
9. * * * Farm. Iug. III; DAB VII (DDR); DAB (vest); Farm. Brit.1973; Farm. Nord. (Add.); Farm. Rom. IX.
10. * * * Farm. Brit, 1980.
11. MACEK, K., Pharmaceutical Applications of Thin-Layer and Poper Chromatography, Elsevier Pub., Comp., Amsterdem, New York, London 1972, p. 659.
12. SCHÄFER, M., GEISSLER, H. E. şi MUTSCHLER, E., J. Chromatogr, **143**, 1977, p. 607.

Intrat în redacţie: 15.IV.1982

scurte comunicări

IULIANA POPOVICI, VASILE DORNEANU, RODICA CUCIUREANU, EUGENIA ŞTEFĂNESCU

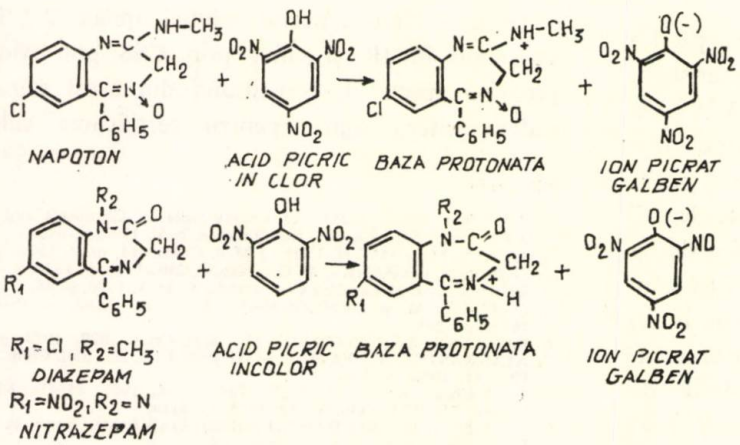
Dozarea spectrofotometrică a unor 1,4-benzodiazepine cu acidul picric în mediu aprotic. I

Metodele chimice de analiză a 1,4-benzodiazepinelor se axează pe caracterul bazic al acestor substanţe medicamentoase, determinat de cei doi atomi de azot: cel din poziţia 1 şi, mai ales, cel al atomului de azot din poziţia 4 a nucleului diazepinic, atomi cu dublete electronice neparticipante [1, 2].

Datorită acestor proprietăţi slab-bazice [3—9],1,4-benzodiazepinele formează cu acidul picric şi picrolonic [10] compuşi greu solubili în apă, care se pot determina calitativ şi cantitativ, prin metode gravimetrice sau spectrofotometrice.

În solvenţi nepolari (benzen, cloroform, toluen) acidul picric se dizolvă dînd lichide incolore. În aceşti solvenţi se consideră că nu are loc fenomenul de ionizare. În prezenţa unor substanţe acceptoare de protoni, disociază în ion picrat, de culoare galbenă, intensitatea culorii fiind proporţională cu concentraţia în acceptor de protoni (bază), respectiv, cu concentraţia în ion picrat pus în libertate. Bazaţi pe acest fapt, a fost pusă la punct o metodă spectrofotometrică de dozare a Napotonului, Diazepamului şi Nitrazepamului, din produsele farmaceutice româneşti.

Reacţia propusă este următoarea:



Partea experimentală

Reactivi

— soluţie-etalon de Napoton 0,01 g % în benzen: se cîntăreşte cu exactitate 0,0100 g Napoton, se dizolvă cu benzen, într-un balon cotat de 100 ml, şi se completează la semn cu benzen;

— soluţie-etalon de Diazepam 0,1 g % în benzen şi soluţie-etalon de Nitrazepam 0,1 g % în benzen: se cîntăreşte cu exactitate 0,1000 g Diazepam (respectiv 0,1000 g Nitrazepam), se dizolvă cu benzen într-un balon cotat de 100 ml şi se completează la semn cu benzen;

— soluţie de acid picric 0,5% în benzen;

— benzen p.a.

Curba de etalonare a Napotonului şi Diazepamului cu acidul picric, în benzen

Modul de lucru: în eprubete gradate cu dop rodat, se aduc cantităţi crescînde din soluţiile-etalon de Napoton cu concentraţia cuprinsă între 10 şi 150 μg/probă, respectiv 100 şi 1500 μg/probă pentru Diazepam. Se adaugă 1 ml soluţie de acid picric 0,5%, după care se completează cu benzen la 5 ml. Se determină absorbanţa probelor, după 10 min, la spectrofotometru VSU-2 G, folosind cuve de 1 cm, la lungimea de undă de 410 nm, pentru Napoton, şi 400 nm, pentru Diazepam. Citirile s-au efectuat faţă de o probă-martor, preparată în aceleaşi condiţii. S-au trasat curbele de etalonare, liniarizate prin metoda celor mai mici pătrate (fig. 1) pentru Napoton şi Diazepam cu acidul picric, în benzen şi s-a obţinut o dreaptă ce trece prin origine, indicîndu-se o proporţionalitate directă între concentraţie şi absorbanţă.

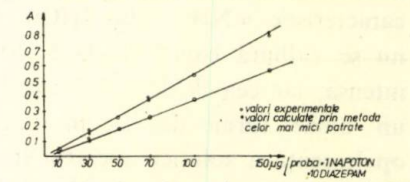


Fig. 1. Curba de etalonare, liniarizată prin metoda celor mai mici pătrate, pentru Napoton şi Diazepam, cu acidul picric, în benzen.

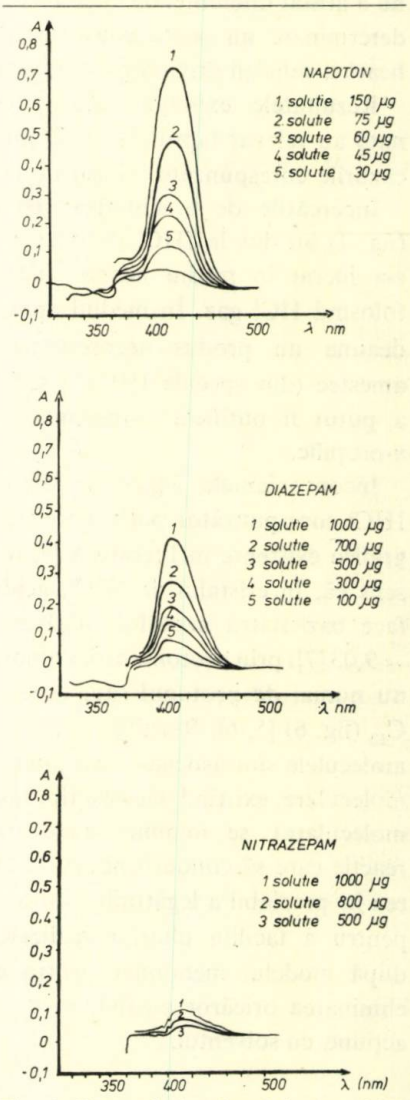


Fig. 2. Spectrul de absorbţie în vizibil pentru produsul de reacţie dintre Napoton, Diazepam şi, respectiv, Nitrazepam cu acidul picric, în benzen.

Discuţii

Spectrul de absorbţie în vizibil prezintă un maxim de absorbţie la lungimea de undă de 410 nm, pentru Napoton, 400 nm, pentru Diazepam şi 420 nm,

Dr. farm. IULIANA POPOVICI, dr. chim. VASILE DORNEANU, dr. farm. RODICA CUCIUREANU şi dr. chim. EUGENIA ŞTEFĂNESCU
Facultatea de farmacie — Iaşi.

Tabelul 1

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A NAPOTONULUI DIN DRAJEURI

Nr. determinării	Cantitate luată în lucru, g		Napoton găsit, g/drajeu	Eroare față de medie
	pulbere drajeu	Napoton		
1	0,1020	0,00860	0,009999	+ 0,000014
2	0,0943	0,00810	0,010000	+ 0,000015
3	0,1025	0,00881	0,009967	— 0,000018
4	0,1144	0,00982	0,009975	— 0,000010
5	0,1127	0,00969	0,009985	—

$n = 5$ $M = 0{,}009985$ $S = 14{,}2 \cdot 10^{-6}$ $Sm = 6{,}3 \cdot 10^{-6}$ $\alpha = 0{,}95$ $t_\alpha = 2{,}78$

$A = 0{,}009985 \pm 14{,}5 \cdot 10^{-6}$

Tabelul 2

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A DIAZEPAMULUI DIN COMPRIMATE

Nr. determinării	Cantitate luată în lucru, g		Diazepam găsit, g/comprimat	Eroare față de medie
	pulbere comprimat	Diazepam		
1	0,1078	0,00549	0,010005	+ 0,00002
2	0,1144	0,00583	0,009965	— 0,00002
3	0,1253	0,00639	0,009995	+ 0,00001
4	0,1085	0,00553	0,009976	— 0,000009
5	0,1120	0,00571	0,009984	— 0,000001

$n = 5$ $M = 0{,}009985$ $S = 10{,}45 \cdot 10^{-6}$ $Sm = 3{,}3 \cdot 10^{-6}$ $\alpha = 0{,}95$ $t_\alpha = 2{,}78$

$A = 0{,}009985 \pm 9{,}1 \cdot 10^{-6}$

pentru Nitrazepam (fig. 2). Legea Lambert-Beer este respectată pentru domeniul de concentrație ales: 10—150 μg/probă, pentru Napoton și 100—150 μg/probă, pentru Diazepam.

Pentru domeniul de concentrație menționat, cantitatea necesară de reactiv, pentru ca reacția să fie totală, este de 1 ml soluție acid picric 0,5%.

În cazul unor concentrații mai mari de Napoton, Diazepam și Nitrazepam, în benzen, este atinsă valoarea produsului de solubilitate al picraților formați, ceea ce oferă posibilitatea determinării gravimetrice a acestora.

În benzen, reacția este mai puțin sensibilă pentru Nitrazepam, astfel că el nu poate fi determinat spectrofotometric, caracterul acid al grupării nitro fiind mult mai puternic (ceea ce permite determinarea Napotonului și Diazepamului în prezența Nitrazepamului). Culoarea galbenă a picraților de 1,4-benzodiazepină studiați este stabilă 60 min, timp suficient pentru efectuarea determinărilor.

Reacția este interferată de prezența substanțelor organice bazice, ca și de urmele de apă.

Metoda stabilită pe substanță se poate aplica cu bune rezultate la determinarea cantitativă a Napotonului din drajeuri și a Diazepamului din comprimate.

Analiza unor produse farmaceutice industriale: se cîntăresc cu exactitate probe de circa 0,1000 g pulbere de drajeu (după îndepărtarea stratului drajefiant) sau comprimat și se aduc cantitativ cu benzen, într-un balon cotat de 50 ml, se agită energic pentru completa dizolvare a substanței medicamentoase și se completează cu benzen, la semn. Soluția se filtrează, pentru separarea excipienților, prin hîrtie de filtru cantitativă. Se iau în lucru probe de 0,5 și 1 ml soluție și se continuă, ca la trasarea curbei-etalon. Rezultatele determinărilor prelucrate statistic sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Din analiza acestor tabele se constată că în urma determinărilor efectuate s-au obținut valori care se încadrează în limitele admise de Farmacopeea Română ediția a IX-a: 0,009—0,011 g Napoton/drajeu, Diazepam/comprimat.

Concluzii

S-a stabilit o nouă metodă spectrofotometrică de dozare a Napotonului și Diazepamului ca atare și din produsele farmaceutice industriale românești (drajeuri de Napoton, comprimate de Diazepam), care are la bază reacția de culoare a acestor substanțe cu acidul picric, în solvent aprotic-benzenul.

Metoda este sensibilă 10 μg/probă, reproductibilă și ușor de aplicat.

Pentru concentrații mai mari de Napoton, Diazepam și Nitrazepam în benzen, este atinsă valoarea produsului de solubilitate al picraților formați, ceea ce oferă posibilitatea determinării gravimetrice a celor 3 1,4-benzodiazepine.

În benzen, reacția este mai puțin sensibilă pentru Nitrazepam.

Excipienții din formele farmaceutice nu interferă determinările, rezultatele fiind exacte. Reacția este interferată de prezența substanțelor organice bazice, ca și de urmele de apă.

Metoda propusă este mai sensibilă decît metoda de dozare indicată de F.R.IX și este comparativă ca sensibilitate cu metodele spectrofotometrice în UV, care au la bază reacția cu sarea Reinecke [4, 12], hexacianoferatul de potasiu [8], tetraiodobismutatul de potasiu [13], sau metodele indirecte, care au la bază reacțiile de culoare ale aminobenzofenonei (produs de hidroliză acidă al 1,4-benzodiazepinelor) [14—16].

Bibliografie

1. HALOT, D., Prod. Probl. Pharm. **25**, nr. 2, 1970, p. 106.
2. KOECHLIN, B. A., D'ARCONTE, L., Anal. Bioch. nr. 5, 1963, p. 195.
3. DAOUST, R. A., J. Pharm. Sci. **52**, 1963, p. 643.
4. GRECU, I., BARBU, S., Farmacia **16**, nr. 4, 1968, p. 199.
5. GRECU, I., BARBU, S., Ann. Pharm. Franc, **26**, nr. 5, 1968, p. 405.
6. GRECU, I., MARCU, P., Farmacia, **21**, nr. 6, 1973, p. 339
7. MORAIT, GH., PETRONIU L., CREANGĂ S., POPA C., Farmacia, **23**, nr. 3, 1975, p. 129.
8. ALVES M. A., Rev. Portug. Farm. **13**, 1963, p. 483
9. VALETTE, G., Medicaments organique de synthese. **IV**, Paris, 1971.
10. HIGUCHI, T., Pharmaceutical analysis. Interscience Publication. New York, London, 1961, p. 377 și p. 411
11. * * *, Farmacopeea Română ed. IX-a, Ed. Did. Ped. București, 1976.
12. MARQUES LEAL A., INACIO M. M. L., Rev. Portug. Farm., **12**, 1962, p. 338.
13. BELTAGY, J. A., Pharmazie, **31**, 1976, nr. 10, p. 743.
14. OSSMAN, A. R. N., HASSANY H. A., Pharmazie **4**, 1975, p. 257.
15. LAFARGUE, P., PONT P., MEUNIER, J., Ann. Pharm. Franc., **28**, nr. 5, 1970, p. 343.
16. RABER, H., GRUBER, J., Sci. Pharm., **40**, nr. 1, 1972, p. 35.

Intrat în redacție: 25.III.1982

TAWFIK HASSAN RAKHA, FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ

Determinarea amperometrică a cantităţilor mici de zirconiu

Pentru determinarea amperometrică a zirconiului se cunosc o serie de metode, dintre care se menţionează metodele care utilizează ca reactivi: acidul *m*-nitrofenilarsonic [1]; cupferonul [2]; tartrazina [3]; flavazina [4]; sarea disodică a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-2'-(6',8'-naftalendisulfonic) [5]; N-cinamoilfenilhidroxilamina [6]; Xilenol Orange [7]; acidul nitrilotrimetil fosfonic [8].

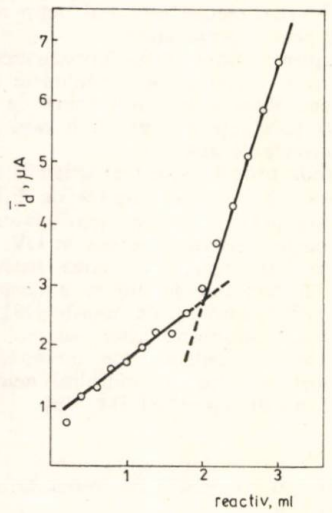
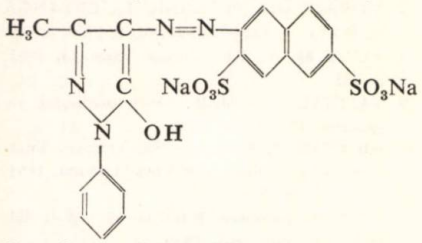


Fig. 1. Titrarea amperometrică a 1,0 ml soluţie $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ cu reactivul azopirazolonic.

În lucrare se utilizează un nou derivat pirazolonic pentru determinarea amperometrică a Zr(IV), şi anume sarea disodică a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-2'(3',6'-naftalendisulfonic):



Reactivul a fost utilizat, de asemenea, pentru determinare spectrometrică a zirconiului [9] formînd un complex cu raportul de combinare Zr: reactiv = 1 : 2. Metoda are o bună selectivitate.

Partea experimentală

Se utilizează o soluţie de reactiv 0,244% în apă. Soluţia de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0,46 mg/ml Zr) se prepară prin dizolvare în HCl 1%. Ca electrolit-suport s-a folosit o soluţie 0,3 N HCl, volumul iniţial fiind cuprins între 10 şi 15 ml. S-a folosit un polarograf Radelkis OH-105, electrodul de lucru fiind un electrod de mercur picător, iar electrodul de referinţă un electrod de calomel saturat. Caracteristicile electrodului picător sînt: $m = 1{,}87\ mg \cdot s^{-1}$, $t_1 = 5{,}11$ s în 0,1 M KCl la O V faţă de ECS ($h = 71$ cm). Oxigenul s-a îndepărtat din soluţie cu un curent de argon. Reactivul se adaugă la intervale de 3—5 minute. Titrările s-au efectuat la temperatura camerei, *p*H-ul fiind cuprins între 0,5 şi 0,7. Potenţialul de lucru a fost —0,6 V.

Rezultate şi discuţii

Reducerea polarografică a reactivului produce o treaptă bielectronică. Potenţialul de semiundă variază între —0,15 şi —0,20 V, în funcţie de concentraţie.

Folosind această metodă, zirconiul poate fi determinat în prezenţa beriliului (Zr : Be = 1 : 60), aluminiului (Zr : Al = 1 : 80) şi uraniului (Zr : U = 1 : 40). Rezultatele studiului interferenţelor sînt prezentate în tabelul 2.

Concluzii

Se propune un nou derivat azopirazolonic pentru determinarea amperometrică a Zr(IV). Metoda se caracterizează printr-o bună sensibilitate şi selectivitate. Metoda propusă depăşeşte, din punctul de vedere al sensibilităţii, metodele cunoscute pentru determinarea amperometrică a zirconiului.

Tabelul 1

REZULTATE OBŢINUTE LA TITRAREA AMPEROMETRICĂ A Zr(IV)

Nr. det.	$ZrOCl_2 \cdot 8\ H_2O$ soluţie, ml	Zr prezent, mg	Zr găsit, mg	Diferenţă, mg	Diferenţă, %
1	0,1	0,046	0,047	+0,001	+2,17
2	0,1	0,046	0,046	—	—
3	0,25	0,115	0,117	+0,002	+1,74
4	0,25	0,115	0,117	+0,002	+1,74
5	0,50	0,230	0,237	+0,007	+3,04
6	0,50	0,230	0,228	—0,002	—0,88
7	1,00	0,460	0,460	—	—
8	1,00	0,460	0,451	—0,009	—1,96
9	1,00	0,460	0,451	—0,009	—1,96

Tabelul 2

TITRAREA AMPEROMETRICĂ A Zr(IV) ÎN PREZENŢA Be(II), Al(III) ŞI U(VI)

Nr. det.	$ZrOCl_2 \cdot 8\ H_2O$ soluţie, ml	Zr : Me	Zr prezent, mg	Zr găsit, mg	Diferenţă, mg	Diferenţă, %
		Zr : Be				
1	1,0	1 : 10	0,460	0,460	—	—
2	0,5	1 : 40	0,230	0,235	+0,005	+2,15
3	0,5	1 : 60	0,230	0,237	+0,007	+3,04
		Zr : Al				
4	1.0	1 : 10	0,460	0,460	—	—
5	1.0	1 : 40	0,460	0,460	—	—
6	0,5	1 : 80	0,230	0,237	+0,007	+3,04
		Zr : U				
7	1.0	1 : 10	0,460	0,451	—0,009	—1,96
8	1.0	1 : 20	0,460	0,451	—0,009	—1,96
9	1,0	1 : 40	0,460	0,466	+0,006	+3,11

O comportare asemănătoare a fost observată şi în cazul altor compuşi azoici [10]. Titrarea amperometrică a zirconiului se bazează pe formarea unui compus greu solubil cu reactivul pirazolonic. În timpul titrării se înregistrează variaţia curentului de difuziune al reactivului. Valoarea curentului se corectează ţinîndu-se cont de variaţia volumului.

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 1, iar în figura 1 se prezintă o curbă de titrare tipică.

Din examinarea rezultatelor se observă că metoda permite determinarea zirconiului între limitele 0,0046—0,046 mg/ml. Eroarea maximă a determinărilor este de 3,04%.

Bibliografie

1. KOLTHOFF, I. M. şi JOHNSON, R., A. J. Electrochem. Soc., **98**, 1951, p. 138.
2. KOLTHOFF, I. M. şi LIBERTI, A., J Am., Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1885.
3. POPA, GR., NEGOIU, D. şi BAIULESCU, G. Anal. Chim. Acta, **22**, 1960, p. 200.
4. POPA, G., NEGOIU, D., BAIULESCU, G. şi GREFF, C., Anal. Univ. Bucureşti, **11**, 1962, p. 87.
5. POPA, G., CRUCERU, D., BAIULESCU, G. şi GREFF, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **16**, 1965, p. 321.
6. PILIPENKO, A. T., SHPAK, E. A. şi SAMCHUK, A. I., Ukr. Khim. Zh., **40**, 1974, p. 266.
7. BOROVAYA, N. S. şi TSERKOVNITSKAYA, I. A., Probl. Sovrem. Anal. Khim., **1**, 1976, p. 95.
8. KHADEEV, V. A., Deposited Doc., VINITI, 1978, p. 2 715.
9. RAKHA, T. H., STOICESCU, D. şi BAIULESCU, G. E., Anal. Lett. (sub tipar).
10. KOLTHOFF, I. M. şi LINGANE, J. J., Polarography, Interscience, New-York, **II**, 1965, p. 767.

Chim. TAWFIK HASSAN RAKHA, Universitatea din Mansoura. Egipt, Facultatea de Ştiinţe. Dr. ing. FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ, Institutul Central de Chimie, Bucureşti.

Intrat în redacţie: 17.II.1983.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

O perspectivă privind evoluția producției mondiale de amoniac

La conferința mondială ce a avut loc la sfîrșitul anului 1982 la San Francisco în S.U.A., referitoare la îngrășămintele chimice s-a prezentat de către Centrul național de dezvoltare a îngrășămintelor aparținînd grupului Tennesse Valley Anthority, un referat privind evoluția producției mondiale de amoniac în actualul deceniu. Din această lucrare se desprind următoarele aspecte mai importante:

La mijlocul anului 1982, pe plan mondial, au fost inchise capacități de producție a amoniacului totalizînd peste 2 mil. t N/an, din care, majoritatea în S.U.A., datorită faptului că prin prețul de livrare al acestuia nu se puteau acoperi costurile de fabricație. Tendința de închidere a unor alte instalații pentru producerea amoniacului se va menține în continuare, atît timp cît prețul de livrare al acestuia nu va crește cu 20—30%, sau cît prețul de achiziție al gazelor nu se va reduce în mod corespunzător, această ultimă ipoteză apărînd, cel puțin pentru moment, improbabilă.

În S.U.A., prețul gazelor naturale a crescut simțitor în ultimii ani conform datelor comunicate de Institutul de îngrășăminte, în industria de amoniac plătindu-se pentru mia de picioare cubice de gaze naturale în condiții standard 0,36 $ în anul 1973, 1,96 $ în 1980 și respectiv 2,33 $ în anul 1981. În perspectivă se apreciază că prețul mediu al gazelor naturale va spori la 3,50 $ în 1985, 4,0 $ în 1988 și respectiv 4,20 $ în 1990. Trebuie menționat faptul că, în S.U.A., prețul gazelor naturale este reglementat începînd din anul 1978 pe criterii diferite de valoarea acestora ca, de exemplu, adîncimea de foraj distanța de transport, vechimea exploatării etc., cee ce duce la situația în care nu toți consumatorii plătesc pentru aceeași calitate de gaze aceeași sumă.

Astfel, în timp ce în anul 1973, pentru 74% din totalul instalațiilor de amoniac consumatoare de gaze naturale se plătea sub 0,50 $ mia de picioare cubice de gaze, în 1981 numai pentru 11% din ele se plătea acest preț, iar pentru alte 74% din instalații se plătea peste 2,5 $ din care pentru jumătate chiar peste 3,0 $.

În Europa de vest situația producătorilor de amoniac apare și mai puțin favorabilă decît în S.U.A., tot datorită prețului resurselor energetice. Circa 30% din producția de amoniac a acestor țări nu folosește ca materie primă gazele naturale, în timp ce în S.U.A., în această situație se află numai 3% din producție. Prețul gazelor naturale în țările vest-europene este și mai ridicat decît în S.U.A., făcînd producția de amoniac și mai ineficientă. În această conjunctură, producătorii de amoniac vest-europeni au elaborat proiecte corespunzătoare pentru îmbunătățirea randamentelor energetice a actualelor instalații de amoniac, ce devin eficiente în momentul în care costul gazelor naturale ajunge la 4,5—5 $ pe mia de picioare cubice.

Ca urmare, pentru a se menține producția în țările vest-europene, vor fi necesare noi investiții menite să reducă actualele cheltuieli de producție. Oricum, Europa de vest nu va mai putea exporta amoniac.

În Japonia perspectiva producției de amoniac este și mai sumbră întrucît această țară și-a axat întreaga industrie de amoniac pe fracțiuni petroliere care, în Japonia, revin cu cel puțin 5—10% mai scumpe față de prețurile mondiale. Ca urmare Japonia și-a restrîns în ultimii ani producția de amoniac în așa măsură încît în timp ce aceasta reprezenta în anul 1974 6% din producția mondială, în 1981 ea a reprezentat numai 2%.

Ca urmare a analizelor economice efectuate de Ministerul Comerțului Internațional și al Industriei din Japonia se recomandă reducerea în continuare a capacității de producție a amoniacului cu încă peste 20%, în anul 1985/86, și a capacității de producție de uree cu peste 36% în aceeași perioadă, astfel ca producția japoneză de amoniac să acopere numai consumul intern destinat fabricării ureei și sodei.

Spre deosebire de țările menționate, în țările socialiste din răsăritul Europei, dinamica producției de amoniac este cu totul alta. În aceste țări producția de amoniac va crește de la 24,1 mil, t/N, în anul 1981/82, la peste 28 mil. t N, în anul 1989/90. În paralel se va dezvolta și producția de uree, excedentul de amoniac urmînd a fi exportat. Volumul exportului de amoniac al acestor țări se prevede a atinge 5,8 mil. t N, în anul 1983/84.

Alte țări, în care se prevede o creștere a producției de amoniac, datorită faptului că dispun de zăcăminte mari de gaze naturale ieftine, sînt Canada, Mexicul și Trinidadul.

O prognoză a evoluției capacităților de producție a amoniacului în mil. t N, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, pe zone geografice este indicată în tabelul 1:

Tabelul 1

	1982/83	1983/84	1984/85	1985/86	1989/90
Total mondial	90,3	94,9	98,8	101,7	103,7
din care:					
Europa de vest	13,5	13,9	14,3	14,7	14,8
Europa de răsărit	26,6	28,8	29,6	30,2	30,2
Africa	2,1	2,3	2,5	2,5	2,9
America de Nord	17,7	17,8	18,4	18,5	18,7
America Centrală	3,1	3,3	3,7	3,8	4,0
America de Sud	1,2	1,3	1,4	1,6	1,8
Asia	25,7	27,1	28,4	30,0	30,8
Oceania	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Din acest tabel, rezultă, în mod evident, că la sfîrșitul acestui deceniu, principalele zone geografice producătoare de amoniac (asigurînd fiecare cîte o treime din producția mondială) vor fi țările socialiste din răsăritul Europei, precum și Asia, unde zăcămintele mari de gaze naturale și de sondă din Orientul Mijlociu și Orientul Îndepărtat vor fi valorificate sub formă de amoniac și respectiv sub formă de îngrășăminte cu azot.

Nitrogen nr. 140/1982

Unele aspecte din industria chimică a țărilor capitaliste

Criza economică din țările capitaliste ia proporții tot mai mari în ultimul timp, această situație reflectîndu-se tot mai acut și în activitatea industriei chimice din aceste țări.

În continuare se prezintă cîteva aspecte din industria chimică a țărilor capitaliste care reflectă dimensiunile actuale crize. Astfel, în Spania, după ce compania de îngrășăminte chimice ERT a solicitat un moratoriu pentru datoriile de peste un miliard de dolari pe care le-a acumulat la sfîrșitul anului 1982, principalele companii de îngrășăminte au inițiat o amplă acțiune de raționalizare a producției, întrucît subvențiile financiare directe și indirecte primite din partea statului s-au dovedit a fi insuficiente.

Această criză se datorește faptului că condițiile meteorologice, au dus, în ultimii doi ani, la recolte scăzute și că, cu toate subvențiile primite de agricultori pentru a se promova utilizarea mai largă a îngrășămintelor chimice, consumul acestora este în scădere. Astfel, în anul 1982, față de un consum prezumat de 950 000 t îngrășăminte cu azot, în realitate nu s-au consumat decît 800 000 t, iar în ceea ce pri-

veşte îngrăşămintele fosfatice, faţă de un consum prezumat de 290 000 t, consumul real nu a atins decît 250 000 t.
Lucrînd sub capacitatea nominală şi cu costul materiilor prime mai mari decît cele avute în vedere iniţial, în industria de îngrăşăminte spaniolă se lucrează în pierdere şi este necesară o nouă majorare a preţurilor produselor fabricate, solicitînd guvernului ca şi această majorare să fie suportată de către stat, pentru a nu se restrînge şi mai mult consumul de îngrăşăminte. Oricum în Spania se dispune de un excedent de capacitate de producţie şi în acest sector care, în lipsă de desfacere a producţiei, va fi dezafectat.

Compania vest-germană BASF, cea mai mare producătoare de polietilenă de mică densitate şi de polistiren din R. F. Germania, întîmpină noi dificultăţi cu desfacerea produselor. Ca urmare, ea a închis la sfîrşitul anului 1982 instalaţia de 200 000 t/an polietilenă de mică densitate de la Antwerp, Belgia, precum şi două instalaţii de piroliză, aparţinînd firmei Rheinische Olefin Werke, afiliată companiei BASF. De asemenea s-au dezafectat o parte din instalaţiile de polistiren de la Ludwigshafen şi Antwerp cu o capacitate totală de producţie de 75 000 t/an.

În Italia, în afara dificultăţilor prin care trece industria de fibre sintetice şi alte subramuri ale industriei chimice au fost constrînse să-şi restrîngă activitatea, întrucît nu puteau acoperi pierderile. Printre acestea figurează şi industria petrochimică.

În urma unor ample tratative, unele instalaţii au fost vîndute între companii iar instalaţiile vechi de etilenă închise. Pe baza discuţiilor purtate cu toţi factorii interesaţi, s-a ajuns la concluzia că producţia industriei petrochimice italiene trebuie raţionalizată şi restrînsă, astfel ca la nivelul anului 1990 capacitatea totală a producţiei de etilenă să nu depăşească 1,8 mil. t/an.

În Austria, fabrica de fire şi fibre celulozice de la Sankt Pölten cu 1100 salariaţi trece prin dificultăţi financiare deosebite. În anul 1981, pierderile au atins 21 mil. $, iar în anul 1982, pierderile au fost şi mai mari. Cu toate tratativele purtate cu factorii interesaţi şi cu toate implicaţiile de ordin social, pe care le are închiderea acestei fabrici, experţii apreciază că, în pofida ajutoarelor primite, reproducem textual « nu are şanse de supravieţuire ».

În S.U.A., principalii producători de amoniac au solicitat departamentului comerţului o anchetă privind importul de amoniac din Mexic care, fiind vîndut la preţuri de dumping, a determinat reducerea consumului de amoniac din producţia proprie şi, în consecinţă reducerea volumului de producţie din S.U.A. Astfel, în perioada ianuarie—august 1982, S.U.A. a importat din Mexic 360 000 t amoniac faţă de 411 000 t, pe întreg anul 1981, în timp ce producţia proprie în lunile iulie şi august a scăzut de la 2 990 000 t, în 1980, la 2 800 000 t în 1981 şi respectiv 2 170 000 t, în 1982.

Compania Du Pont, cea mai mare companie chimică din S.U.A., a înregistrat o simţitoare reducere a beneficiilor în domeniul materialelor plastice şi a fibrelor sintetice, compensînd o parte din pierderi cu beneficiile aduse din petrochimie şi carbochimie.

Pe ansamblul companiei, în primele 9 luni ale anului 1982 beneficiile companiei au scăzut cu 17%, în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1981 (de la 835 mil. $ la 692 mil.) iar valoarea vînzărilor cu 2% (de la 25 mrd. $ la 24,6 mrd.). În aceeaşi perioadă, volumul producţiei fizice a scăzut cu 12% iar gradul de utilizare a capacităţilor de producţie a scăzut de la 79 la 63%.

Cele mai mari reduceri de beneficii au apărut în trimestrul al treilea al anului 1982, în sectorul produselor chimice pentru agricultură (68%) în sectorul materialelor plastice (48%) şi în cel al fibrelor sintetice (88%).

Compania Dow Chemical, cea de-a doua companie chimică din S.U.A. a suferit, de asemenea, o reducere masivă a beneficiilor, în al treilea trimestru al anului 1982, în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1981. Astfel, beneficiul net a scăzut cu 73% iar valoarea vînzărilor cu 14%. Pe primele 9 luni ale anului 1982, venitul net al companiei a scăzut cu 22%.

Majoritatea companiilor petroliere din S.U.A. au raportat de asemenea scăderi importante de beneficii, în sectoarele chimice ale acestora. Astfel, compania multinaţională Exxon a comunicat că, în trimestrul al treilea al anului 1982, beneficiile au scăzut cu 94% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1981, iar volumul vînzărilor, cu 10%, în S.U.A., şi cu 7% în străinătate.
Compania Texaco, apreciată a fi cea mai mare companie petrochimică multinaţională, a raportat că, în trimestrul al treilea 1982 valoarea vînzărilor a scăzut cu 18%, iar beneficiile cu 48%.
Compania Standard Oil of Indiana a comunicat de asemenea o reducere a venitului pe primele 9 luni ale anului 1982 cu 8% faţă de aceeaşi perioadă a anului anterior şi o scădere a vînzărilor cu 6%.
Compania nord-americană NL Industries a închis în toamna anului 1982 fabrica de bioxid de titan de la Sayerville-New Jersey datorită faptului că fabricaţia a intrat în pierdere. Sub titlul „Pierderile record din domeniul materialelor plastice şi a petrochimiei, lovesc în beneficiile companiei ICI", revista engleză European Chemical News din 8 noiembrie 1982 arată că în primele 9 luni ale anului trecut, beneficiile au scăzut de la 221 mil. lire în 1981 la 203 mil. lire. Dintre principalele subramuri ale acestei companii cele de materiale plastice şi de produse petrochimice au înregistrat o pierdere de 100 mil. lire în primele 9 luni ale anului 1982 faţă de numai 54 mil. lire pe întreg anul 1981. Aceste pierderi au fost recuperate pe ansamblul companiei de către alte subramuri ca industria de medicamente şi cea a produselor chimice pentru agricultură.
În ceea ce priveşte producţia de fibre sintetice aceasta se află în pierdere continuă în ultimii opt ani, în anul 1982, pierderile estimate atingînd un vîrf de 20 mil. lire, cu toate eforturile depuse pentru reducerea costurilor.

Dificultăţi financiare mari în domeniul fibrelor (de data aceasta de celuloză) întîmpină şi întreprinderea belgiană de stat Fabelta care a închis recent o instalaţie de 10 000 t/an fibre de viscoză şi o instalaţie de 10 000 t/an fibre polinozice. O altă instalaţie de fibre de viscoză şi de fibre polinozice a fost închisă în aceeaşi perioadă şi în Norvegia iar în R. F. Germania pierderile pe care le aduce producţia de fibre artificiale sînt estimate pentru anul 1982 la peste un miliard de mărci.

Compania canadiană C.I.L. aparţinînd grupului I.C.I. a comunicat de asemenea rezultate economice proaste în anul 1982. Astfel, în primele 9 luni ale anului trecut, beneficiile acestei companii au scăzut cu 60% în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1981 în timp ce valoarea vînzărilor a scăzut numai cu 6% din care lacurile şi vopselele, precum şi materialele plastice cu peste 8%.

Compania japoneză Toray Industries profilată în principal pe producţia de fibre sintetice semnalează de asemenea o scădere a beneficiului pe primele trei trimestre ale anului 1982 cu 32% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1981. La aceasta a contribuit conform explicaţiilor date de companie pe de o parte cererea redusă de fibre sintetice şi în mod deosebit de fibre poliesterice, iar pe de altă parte necorelării dintre preţurile oferite pe piaţa fibrelor sintetice şi cele ale materiilor prime folosite.

Lipsa de desfacere a produselor chimice se manifestă şi pe piaţa nord-americană unde compania Mobay Chemical Corporation aparţinînd grupului Bayer a anunţat închiderea unei instalaţii de toluendiizocianat cu o capacitate de producţie de 45 000 t/an amplasată la Baytown în Texas, întrucît cealaltă instalaţie de 90 000 t situată pe aceeaşi platformă se apreciază că va acoperi necesarul de toluendiizocianat. De altfel, instalaţiile de mică capacitate sînt închise datorită nerentabilităţii acestora. Astfel, compania Celanese Canada a închis instalaţia de metanol de 45 000 t/an din Ontario din aceste motive, compania urmînd să pună în funcţiune o nouă instalaţie de mare capacitate care va permite livrarea metanolului la preţuri mai mici.

Raţionalizarea producţiei datorită excedentului de capacitate existentă se impune şi în Japonia unde, conform unor noi reglementări emise de Ministerul Comerţului Internaţional

și al Industriei se prevede printre altele reducerea capacităților de producție existente în Japonia a etilenei care în prezent ating 6 240 000 t/an cu 35% pînă în anul 1985.
În mod similar, conform aceluiași program, se vor reduce și capacitățile de producție a derivaților etilenei cu 35—40% în aceeași perioadă, în aceste condiții, apreciindu-se că la nivelul anului 1985 gradul de utilizare al capacităților de producție va atinge pentru etilenă și derivații acesteia 90%. De altfel, acest program de raționalizare nu este primul aplicat în industria petrochimică japoneză. Astfel compania Showa a închis o instalație de piroliză de 220 000 t/an etilenă, amplasată la Oita, iar compania Mitsui preconizează închiderea unor instalații de piroliză cu o capacitate totală de 320 000 t/an etilenă, în care se include și instalația de piroliză cu o capacitate de producție de 180 000 t/an de la Iwakuni. Compania Nippon prevede închiderea unei instalații de 240 000 t/an etilenă la Kawasaki iar compania Mitsubishi prevede închiderea a două instalații, situate la Mizushima, cu o capacitate de producție totală de 160 000 t/an. Alte două instalații sînt deja scoase din funcțiune.
În prezent, se discută în cercurile de specialitate japoneze dacă nu este cazul ca instalațiile de piroliză cu capacități de producție sub 220 000 t/an etilenă să fie închise.
De altfel, grupul Mitsubishi a anunțat amînarea, pînă în anul 1985, a punerii în funcțiune a unei instalații de piroliză cu o capacitate de producție de 300 000 t/an proiectată cu o mare flexibilitate în ceea ce privește compoziția materiilor prime și care trebuia pusă în funcțiune în anul 1984. Este de menționat faptul că în anul 1981 cînd Ministerul Comerțului Internațional și al Industriei a autorizat realizarea acestei instalații, ea a fost condiționată de închiderea unei instalații de 120 000 t/an etilenă amplasată la Tokuyama. Aceste cîteva aspecte privind industria chimică din țările capitaliste reflectă puternica criză economică în care această ramură industrială ca de altfel și celelalte ramuri o parcurge cu toate implicațiile economice și sociale pe care o criză de asemenea dimensiuni le aduce cu sine. Exemple ca cele de menționate sînt mult mai numeroase în realitate, orice selectare a lor fiind inerent subiectivă, fapt pentru care ne-am limitat a le alege, numai dintre cele publicate în decursul a două săptămîni succesive, dintr-o singură publicație de specialitate.
ECN 1057,58/1982

M. L.

Evoluția producției mondiale de îngrășăminte cu azot

Pe baza datelor statistice colectate de compania British Sulphur Corporation și publicate în revista Nitrogen nr. 141 ian-febr. 1983, în anul 1981—1982 producția mondială de îngrășăminte cu azot a marcat o ușoară scădere față de anul 1980—1981 în timp ce consumul mondial a marcat o ușoară creștere contribuind astfel la reducerea stocurilor, așa cum rezultă din tabelul 1 în care cifrele indicate reprezintă mii t N.
Din tabelul 2 în care se indică evoluția producției și consumului de îngrășăminte cu azot, exprimat în mii t. N, pe

Tabelul 1

Anul	1979/80	1980/81	1981/82
Producția mondială	59614	63120	62221
Disponibil mondial*	57528	60911	60043
Consum mondial	57433	60445	60536
Bilanț	+95	+466	—493

* Pierderile din transport, manipulare și însăcuire sînt apreciate la 3,5% din producția mondlală.

zone geografice, se desprinde faptul că singurele zone în care a crescut atît producția, cît și consumul sînt țările socialiste din răsăritul Europei, precum și țările în curs de dezvoltare, în timp ce în țările dezvoltate, nivelul consumului și a producției s-au menținut constante sau au scăzut.
Cea mai mare creștere a producției în anul 1981—1982 se observă în India unde în comparație cu anul 1980—1981 producția de îngrășăminte cu azot a crescut cu 39% respectiv cu 1,1 mil. t N. Pe ansamblul continentului asiatic această dezvoltare a permis însă o creștere de numai 2% datorită scăderii nivelului producției în Japonia cu circa 190 000 t/an, Indonezia, Kuwait și altele.
Cea mai mare scădere a producției de îngrășăminte azotoase s-a înregistrat în America de Nord (12%) și anume 1,6 mil. t N, nivelul producției din anul 1981—1982 reprezentînd cel mai redus nivel din ultimii 3 ani.
Scăderi de producție de asemenea importante s-au înregistrat și în țările vest-europene (6%) și anume 0,7 mil. t N, nivelul atins în anul 1981—1982 fiind cel mai coborît nivel din anul 1977—1978.
În țările socialiste din estul Europei producția de îngrășăminte cu azot a crescut în anul 1981 cu 4,4% și în Mexic cu 18%.
Continentul sud-american a rămas practic la nivelul anului anterior, creșterea producției de îngrășăminte azotoase din Peru și Venezuela fiind compensată de reducerea producției din Brazilia.
În Africa, producția de îngrășăminte cu azot a crescut cu 17% în anul 1981, datorită în principal Egiptului.
În ceea ce privește evoluția consumului mondial de îngrășăminte, creșterea acestuia cu numai 0,2% în anul 1981—1982 față de 5,2% în anul 1980—1981 se datorește în principal Statelor Unite, unde consumul cu îngrășăminte cu azot a scăzut cu aproape 2,8 mil. t N, respectiv cu 7%.
Reducerea consumului de îngrășăminte azotoase s-a remarcat în anul 1981—1982 și în țările vest-Europene unde volumul consumului a scăzut cu 2% în comparație cu anul 1980—1981 și cu 6% în comparație cu anul 1979—1980.
Asia, continuă să rămînă cel mai mare consumator de îngrășăminte azotoase din lume, consumul acesteia reprezentînd 35% din consumul mondial, față de 34% în anul 1980—1981.

Tabelul 2

Anul	1979/80		1980-81		1981-82	
	producție	consum	producție	consum	producție	consum
Total mondial din care:	59614	57433	63120	60445	62221	60536
Europa de vest	11488	10425	11506	9978	10764	9791
Europa de est	15507	12435	16639	13138	17366	13515
America de Nord	12850	11172	13832	11712	12213	10991
America Centrală	878	1359	940	1518	1119	1690
America de Sud	653	1317	774	1444	777	1169
Africa	838	1498	1052	1820	1233	1935
Asia	17192	18964	18137	20545	18526	21162
Oceania	208	265	240	290	223	283

Consumul de îngrășăminte azotoase a crescut în anul 1981—1982, cu 3%, un indice mai modest de creștere decît cel realizat în anul 1980—1981 (8%).
În America Latină se observă o reducere a consumului de 3% în timp ce în țările socialiste din răsăritul Europei se remarcă o creștere a consumului cu 6%.
Din examinarea acestui tabel rezultă că pe zone geografice primul loc îl ocupă din punctul de vedere al volumului producției cît și al consumului, Asia, urmată pe locul al doilea de către țările socialiste din răsăritul Europei, locul al treilea este ocupat de America de Nord, iar locul al patrulea de către țările vest-europene.
De altfel, dintr-un studiu recent privind ponderea consumului total de îngrășăminte chimice, al Americii de Nord, în consumul mondial de îngrășăminte rezultă că acesta este în continuă scădere.
Aceste ponderi mai reduse decît în anii anteriori se datoresc în principal Statelor Unite, unde, consumul total de îngrășăminte chimice de toate tipurile a marcat în anul 1981—1982 pentru prima dată în ultimii 7 ani, o importantă scădere (9%) atingînd un consum de 19,5 mil.t elemente nutritive față de 21,4 mil. t elemente nutritive în anul 1980—1981. Pe tipuri de îngrășăminte scăderea cea mai importantă a consumului se remarcă în S.U.A. în anul 1981—1982 la îngrășăminte fosfatice (peste 11%) consumul acestora fiind de sub 4, 4mil. t P_2O_5 față de 4,9 mil. t P_2O_5 în anul 1980/1981. Această reducere a consumului a redus ponderea Statelor Unite în consumul mondial de îngrășăminte fosfatice de la 17% în anii anteriori, la 14%.
În ceea ce privește consumul de îngrășăminte potasice, acesta a scăzut în anul 1981—1982 în S.U.A. cu 10% situație în care ponderea Statelor Unite în consumul mondial al acestora a scăzut de la 24% în anii anteriori, la 21%.
În ceea ce privește consumul de îngrășăminte cu azot, acesta a scăzut în anul 1981—1982 cu 7% situație în care ponderea Statelor Unite în consumul mondial s-a redus de la 20% în anii anteriori la 18%.
Într-o situație similară se află și Canada.
Nitrogen 141/1983; Fert. intern 163/1983

Raționalizări în industria de îngrășăminte chimice în Franța

Concurența care se resimte pe piața produselor chimice din țările capitaliste datorită pe de o parte excedentului de capacități de producție, iar pe de altă parte prețurilor foarte variate de achiziție a resurselor energetice, a generat în cadrul marilor concerne, a guvernelor și chiar la nivelul unor grupe de țări, cum sînt, de exemplu, cele din cadrul Pieței comune, numeroase acțiuni de raționalizare a producției. Într-unul din numerele anterioare ale revistei de chimie au fost prezentate acțiunile de raționalizare ale producției de fibre sintetice în țările membre ale Pieței comune care s-au finalizat prin reducerea producției acestora cu 600 000 t/an. Dar cea mai viu disputată raționalizare a producției a avut loc la sfîrșitul anului 1982 în Franța în industria îngrășămintelor chimice.
După foarte multe discuții industria de îngrășăminte franceză, de altfel naționalizată, este concentrată în prezent în jurul a două mari companii și anume: COFAZ (Compania franceză de azot), și APC (azot și produse chimice) care preiau toate instalațiile de îngrășăminte de la grupul Rhône-Poulenc, cel mai mare producător de îngrășăminte chimice din Franța, în profilul acesteia din urmă companii intrînd produsele farmaceutice, agrochimice, produse de sinteză fină, antidăunători și biostimulatori de uz furajer.
În noile condiții valoarea vînzărilor anuale ale companiei COFAZ va atinge 4,2 mrd. franci, iar cele ale companiei APC 5,2 mrd. franci.
Ca producători individuali de îngrășăminte numai rămîn decît societățile Grande Paroisse și Timac.
În ceea ce privește producția de îngrășăminte potasice, aceasta a rămas în continuare în grupul EMC (Întreprinderea minieră și chimică). Această acțiune de raționalizare este ultima din seria de reorganizări ce au avut loc frecvent în industria franceză de îngrășăminte chimice în ultimul deceniu și jumătate. Toate aceste acțiuni au avut ca principal obiectiv crearea unor instalații de îngrășăminte suficient de mari și de moderne pentru a fi competitive pe plan internațional.
În mijlocul deceniului trecut, cînd criza economică a devenit mai acută, ca urmare a creșterii prețului țițeiului și a gazelor naturale, guvernul francez a hotărît o primă raționalizare a cărui scop principal a fost reducerea importurilor de îngrășăminte. În această etapă grupul Rhône Poulenc a preluat numeroase instalații devenind principalul producător de îngrășăminte din Franța. În anul 1977 a avut loc o altă restructurare cu comasarea de instalații.
Guvernul francez s-a alarmat datorită creșterii continue a importului de îngrășăminte cu azot și a creșterii ponderii acestuia în consumul total de îngrășăminte după cum rezultă din tabelul 1 în care, valorile indicate reprezintă mii t N. Cel mai important element al acestei situații este creșterea ponderii importului simultan cu scăderea consumului total. Astfel, în anul 1980/81 deși consumul total a scăzut cu 6%, importul a crescut cu 12%.
În anul 1981/82 cînd importul de îngrășăminte cu azot a crescut de peste două ori în comparație cu cel realizat cu patru ani în urmă 70% din volumul acestora era reprezentat de azotatul de amoniu și uree, majoritatea produselor provenind din Belgia (43%) și Olanda (35%). Principala cauză a acestei situații constă în prețul diferit pe care îl plătesc producătorii francezi de îngrășăminte pentru gazul metan în raport cu cei din Belgia și Olanda. În Franța metanul importat din Algeria se livrează cu peste 5 $/mil. BTU, ceea ce presupune că producătorii de îngrășăminte plătesc pe baza unui tarif preferențial circa 4,5 $/mil. BTU în timp ce în Belgia și Olanda consumatorii importanți de metan plătesc între 3,8 și 4,8 $/mil. BTU. În Italia producătorii de îngrășăminte au solicitat guvernului subvenții pentru compensarea pierderilor provenite de creșterea prețului gazului natural.
În Franța, în anul 1981 numai grupul COFAZ a realizat oarecare beneficii dar grupul APC a realizat pierderi de 327 mil. franci. Printre măsurile de rentabilizare preconizate se prevede și dezafectarea unor instalații mai vechi și mai puțin eficiente, care, față de consumul intern, constituie un real excedent de capacitate. Din totalul de 34 de instalații de

Tabelul 1

Anul	1977/78	1978/79	1979/80	1980/81	1981/82
Consum total	1813	2012,2	2221,4	2090,2	necomunicat
din care:					
import	335,2	387,4	556,1	638,5	715,7
import în % din consum	18,5%	19,3%	25,0%	30,5%	necomunicat

îngrășăminte existente, 12 se prevede a fi dezafectate. O decizie finală nu a fost încă luată datorită amplelor implicații pe care această acțiune ar aduce-o pe plan social.
O altă implicație a acestor restructurări este necesitatea modificării sistemului francez de distribuire a îngrășămintelor chimice care constă din distribuirea acestora atît cu ajutorul a două organizații cooperatiste principale cît și cu ajutorul a circa 2000 de distribuitori particulari care au preferat în ultimul timp achiziționarea de îngrășăminte mai ieftine din import.
Dacă măsurile de raționalizare preconizate își vor da roadele scondate sau nu, aceasta se va vedea în timp, încheie comentatorul revistei britanice Nitrogen în numărul 141/1983 (ian—febr.)
De altfel, problema sprijinirii industriei naționalizate în Franța pentru a putea face față concurenței, se manifestă și în alte sectoare ale industriei chimice. Astfel, la sfîrșitul anului trecut, ministrul industriei franceze a anunțat că pentru sprijinirea industriei aluminiului, tariful energiei electrice se reduce pentru acest sector la 0,18 franci/kWh. Aceeași măsură va fi extinsă, a anunțat de asemenea și în industria clorosodică în care se plătea pînă în prezent 0,23 franci/kWh, ca și în industria de îngrășăminte.
În comparație cu celelalte țări vecine, Franța se bucură de oarecare privilegii în legătură cu costul energiei electrice datorită pe de o parte capacităților mari instalate în centralele, nucleare (la nivelul anului 1985 circa 30% din necesarul de energie electrică al Franței va fi asigurat de aceste centrale) iar pe de altă parte potențialului hidroelectric foarte dezvoltat în sudul țării.
Existența unui excedent de energie ieftină în estul Franței, ca urmare a neutilizării integrale a energiei debitate de centralele nucleare din această zonă, a determinat compania vest-germană BASF să negocieze achiziționarea de energie electrică din Franța pentru instalațiile de electroliză de la Ludwigshafen, compania BASF urmînd în această eventualitate să-și închidă propriile termocentrale. Datorită faptului că în aceste condiții costurile de fabricație de la Ludwigshafen se vor reduce, compania BASF va putea vinde mai ieftin produsele sale, ceea ce a stîrnit încă de pe acum nemulțumiri în rîndul celorlalți producători de clor din R. F. Germania.
Nitrogen 141/1983, ECN 1059/82

Raționalizări în industria chimică vest-germană

La consfătuirea anuală a asociației industriei chimice vest-germane (VCI), ce a avut loc la sfîrșitul anului 1982 la Frankfurt, președintele acesteia a subliniat faptul că poziția economică a industriei chimice vest-germane s-a deteriorat sensibil, începînd din vara anului 1982. Astfel, deși în primul semestru al anului 1982 valoarea vînzărilor a crescut cu 3% față de aceeași perioadă a anului 1981, pe primele 10 luni ale anului 1982, valoarea vînzărilor a crescut cu numai 1% în comparație cu aceeași perioadă a anului 1981, iar producția industriei chimice a scăzut în medie cu 0,5%. Scăderea producției pe perioada menționată se datorește în principal faptului că în luna septembrie 1982 aceasta a scăzut cu 7,6% față de luna septembrie 1981, iar în octombrie 1982 cu 8% față de octombrie 1981.
Beneficiile realizate de către industria chimică vest-germană pe primele 10 luni ale anului 1982 a fost cu 25% mai reduse decît în aceeași perioadă a anului 1981 iar indicele mediu de utilizare a capacităților de producție de 65—70% față de 75—80%. Unele instalații au lucrat la sub 60% din capacități. În anul 1982 a scăzut volumul desfacerii în aproape toate sectoarele industriei chimice și îndeosebi în industria fibrelor sintetice, a auxiliarilor pentru industria textilă, în industria detergenților, în cea cosmetică și chiar în cea a medicamentelor.
Începînd din vara anului trecut exportul de produse chimice vest-germane a scăzut brusc în timp ce importul a crescut. Forțele de muncă angrenate în industria chimică vest-germană au scăzut în luna noiembrie 1982 cu circa 2,5% față de cele din noiembrie 1981, iar numărul operatorilor chimiști fără lucru a crescut de la 21 000 în noiembrie 1981 la 28 000 în noiembrie 1982.
Numărul salariaților cu program de lucru redus a crescut de la 2000 în luna noiembrie 1981 la 14000 în noiembrie 1982, iar numărul falimentelor a crescut simțitor.
Volumul investițiilor în anul 1982 în industria chimică este estimat la 7,1 mrd. mărci față de 7,2 mrd. mărci în 1981.
În încheierea raportului prezentat, președintele asociației industriei chimice vest-germane, care este în același timp și director la grupul Bayer a subliniat că pentru anul 1983 sînt puține semne care să indice o îmbunătățire substanțială a situației economice a industriei chimice vest-germane.
De altfel, o serie de concerne chimice au trecut pe parcursul anului 1982 la importante raționalizări adaptînd volumul producției la nivelul posibilităților de desfacere.

Astfel, grupul BASF și-a redus capacitatea totală de producție de polietilenă de joasă densitate de la Wesseling, de la 740 000 t/an inițial la 500 000 t/an și apoi la 400 000 t/an. Ca urmare a acestei măsuri producția de etilenă a acestui grup a fost redusă de la 1,05 mil. t/an la 650 000 t/an.

Au fost, de asemenea, închise instalații de polistiren, de stiren, de etilbenzen, precum și alte instalații petrochimice.
ECN 1059/1982

tehnico-științifice

Procedee neconvenționale pentru obținerea olefinelor (I)

Ani de-a rîndul etilena și celelalte olefine inferioare s-au produs pe scară largă industrială prin cracarea cu ajutorul vaporilor de apă a etanului, propanului, butanului, benzinei sau motorinei în reactoare tubulare cu serpentine, cu încălzire exterioară.
Datorită creșterii prețurilor materiilor prime și a incertitudinii aprovizionării continue cu acestea, în ultimul timp s-a inițiat pe plan mondial o amplă activitate de cercetare axată pe elaborarea unor procedee care să permită obținerea etilenei din alte materii prime.
În cadrul acestui grup de procedee neconvenționale se includ acelea care pot folosi țițeiul brut sau reziduurile provenite de la cracare, procedeele de deshidratarea etanolului, procedeele bazate pe gazul de sinteză și în final procedee care permit obținerea etilenei din cărbuni.
În cadrul acestei note vor fi descrise succint procedeele de obținere a olefinelor folosind ca materie primă țițeiul brut sau reziduurile provenite din cracare.
Trebuie subliniat faptul că în ultimii ani, pentru reducerea dependenței de țiței, tot mai multe instalații industriale de încălzire au trecut de la arderea păcurii și reziduurilor de cracare la arderea cărbunilor, situație în care cantitățile disponibile de reziduuri de cracare devin tot mai mari.
Întrucît cuptoarele tubulare de piroliză, convenționale, sînt inadecvate pentru cracarea unor fracțiuni grele, noile procedee neconvenționale au recurs la alte tipuri de cuptoare care să asigure o durată de ședere scurtă a hidrocarburilor și să evite tendința de cocsificare.
Astfel, în *procedeul Lurgi* de cracare cu nisip, țițeiul brut preîncălzit la temperatura de 380°C este injectat într-un pat fluidizat alcătuit din nisip fierbinte în amestec cu vapori de apă. Nisipul fierbinte încălzește hidrocarburile la temperaturi de pînă la 850°C.
Timpul de reacție al procesului de cracare a hidrocarburilor în pat fluidizat variază între 0,3 și 0,5 s. Nisipul este evacuat continuu din reactor pe la baza acestuia și după arderea cocsului depus pe suprafața acestuia el este reintrodus reîncălzit în reactor.

Acest procedeu permite cracarea tuturor hidrocarburilor de la etan pînă la reziduuri grele, asigurînd astfel folosirea unei game largi de materii prime. De asemenea, procesul este și foarte flexibil în funcție de compoziția materiilor prime folosite și a condițiilor de lucru, raportul dintre etilenă și propilenă rezultate putînd varia între 1; 0,3 și 1 : 0,9.

Randamentele de cracare ce se obțin folosind țițeiul de Irak, sînt următoarele:

Temperatura de cracare, °C	732	755
Etilena, %	19,6	23,1
Propilena, %	12,8	12,8
Butadiena, %	3,4	3,7
n și *i*-butilene, %	4,7	2,0
Parafine C_1—C_4, %	13,8	14,4
Gaze, %	3,4	2,4
Benzină pînă la 220°C, %	17,0	16,5
Ulei, %	20,5	22,1
Cărbune pe nisip și pierderi, %	5,0	3,0

În procedeul BASF de cracare în care se folosește pat fluidizat cu cocs, amestecul de abur preîncălzit și oxigen este introdus pe sub grătarul reactorului, în care cocsul este folosit ca agent purtător de căldură. Țițeiul brut preîncălzit în amestec cu fracțiunea de uleiuri grele reciclată este introdusă în reactor unde procesul de cracare are loc la temperaturi între 700 și 750°C.

Raportul dintre vaporii de apă și hidrocarburi este de 1:1 iar viteza de curgere a reactanților este de 0,7 m/s. La ieșirea din reactor gazele sînt trecute printr-un ciclon pentru separarea cocsului și apoi introduse într-un răcitor.

Randamentele de cracare ce se obțin folosind țiței Minas sau un țiței libian sînt următoarele:

Țiței	Minas	Libia
Temperatura de cracare °C	728	745
Etilenă, %	23,0	20,6
Propilenă, %	12,5	11,6
Butilena + butadiena, %	6,0	4,5
Etan, %	4,5	4,6
Uleiuri ușoare de piroliză, %	14,0	16,0

O altă variantă a procedeului BASF de cracare constă în completarea instalației cu un regenerator care arde cocsul format în timpul procesului de cracare, reactorul de cracare consumînd căldura de ardere dezvoltată în regenerator. În această variantă, la locul oxigenului se folosește aerul atmosferic. Temperatura de cracare este mai ridicată decît în varianta anterioară, iar randamentul în etilenă mai ridicat.

Randamentul de cracare obținut într-o instalație-pilot prin această variantă, folosind ca materii prime aceleași țițeiuri, sînt următoarele:

Țiței	Minas	Libia
Temperatura de cracare, °C	760	760
Etilenă, %	25	22
Propilenă, %	11,2	10,5
Butilenă+butadienă, %	5,3	5,8
Etan, %	4,3	3,7
Uleiuri ușoare de piroliză, %	17,5	22,5

Procedeul Ube de cracare folosește ca pat fluidizat și respectiv ca agent purtător de căldură granule de oxizi anorganici, iar ca agenți de fluidizare aburul și oxigenul. Țițeiul brut este preîncălzit la temperatura de 380°C și injectat pe la partea inferioară a reactorului sub perna de granule a patului fluidizat. Cracarea decurge la temperatura atinsă de combustia parțială a hidrocarburilor introduse respectiv la temperaturi între 832 și 870°C. Durata de reacție este de 0,2—0,3 s, viteza curentului de gaze în reactor fiind de 25—35 m/s. Cocsul format pe suprafața granulelor de oxizi metalici este ars pentru regenerarea acestora cu recuperarea căldurii.

Randamentele obținute prin acest procedeu într-o instalație-pilot sînt următoarele: etilenă 28,1%, propilenă 11,3%, fracțiune C4 8,4%, benzină de cracare 12,2%, uleiuri grele 6,6% și gaze reziduale 66,6%.

În Japonia, doi profesori de la Universitatea din Tokio (Kunughi și Kunti) au pus la punct un procedeu de cracare în care agentul purtător de căldură este cocsul. După inițialele celor doi autori procedeul este cunoscut în literatură sub denumirea de procedeul KK.

În acest procedeu experimentat într-o instalație-pilot, țițeiul este preîncălzit la temperatura de 380°C, iar cocsul la temperaturi de 1000°C, înainte de a fi introduse în reactorul cu pat fluidizat. Temperatura la care are loc cracarea este de aproximativ 750°C. Gudroanele rămase din țițeiul supus cracării sînt depozitate pe suprafața granulelor de cocs de unde sînt eliminate prin ardere cu recuperarea căldurii.

Uleiurile reziduale rezultate de la cracare sînt folosite la obținerea unui gaz de sinteză pentru recuperarea căldurii.

Randamentele de cracare obținute prin acest procedeu sînt următoarele:

Țiței	Arab ușor	Khafji
Temperatura de cracare, °C	750	745
Raportul abur/mat. primă	1,06	1,06
Durata de ședere în reactor, s	1,7	2,1
Randamente, %		
Hidrogen și metan	12,3	13,4
Etan	5,5	3,4
Etilenă	20,9	18,8
Acetilenă	0,3	0,3
Propan	0,4	0,5
Propilenă	10,8	9,2
Metan	5,7	4,6
Fracție C5—200°C	13,7	11,1
Fracție peste 200°C	27,1	30,6
Cocs	3,3	8,1

Procedeul Dow de cracare este un procedeu similar celui de combustie parțială folosit la obținerea acetilenei. În acest procedeul țițeiul este preîncălzit și cracat cu ajutorul căldurii obținute prin arderea combustibilului cu oxigen. Reacția de cracare durează foarte puțin (0,1 s) iar temperatura de lucru este în general cu circa 400°C mai ridicată decît în celelalte procedee de cracare. Problema evitării depunerii cocsului în interiorul reactorului a fost rezolvată folosind o geometrie deosebită, o viteză mare de circulație și o amestecare foarte intensă a particulelor.

Randamentele de cracare obținute în aceste condiții într-o instalație-pilot sînt următoarele:

	Țiței	Reziduuri
Metan, %	14	12,4
Acetilenă, %	2,3	2,5
Etilenă, %	25,2	24,4
Etan, %	1,9	1,6
Propilenă, %	8,3	6,9
C 4, %	6,6	5,1
C 5, %	3,0	1,6
C 6—C 7, %	20,2	14,3
C 8+combustibilul greu, %	15,7	28,5

Procedeul Cosmos de cracare a țițeiului cu ajutorul aburului și a sărurilor topite folosește ca materie primă, fie țiței brut, fie fracțiunile grele provenite din prelucrarea acestuia, iar drept catalizator un amestec de săruri topite (carbonat de litiu, de sodiu și de potasiu) pentru a accelera reacția dintre vaporii de apă și cocs. În acest procedeu se folosește un reactor tubular convențional în care pe peretele interior al țevilor circulă un film de săruri topite care previne uzura acestora la temperaturi mai ridicate. Țițeiul preîncălzit este atomizat cu ajutorul aburului și injectat în reactor unde are loc procesul de cracare. Gudroanele și particulele de cocs formate în proces nu aderă pe pereții țevilor datorită filmului de săruri topite de pe suprafața acestora, ci reacționează cu apa în prezența acestora, gazeificîndu-se.

Fluxul de gaze rezultat din reactor conținînd gaze cracate, vapori de apă și săruri topite sînt trecute printr-un răcitor și apoi printr-un ciclon pentru separarea sărurilor topite, (care sînt reintroduse în circuit), de produsele de cracare.

Randamentele de cracare rezultate folosind un raport între abur și țiței de 1,33 : 1, un timp de ședere 0,55 s. și un raport dintre cantitatea de săruri topite și țiței de 2,0 : 1 sînt următoarele:

	%
— metan+hidrogen	15,71
— acetilenă	0,31
— etilenă	25,74
— etan	2,23
— propilenă	11,71
— C 4	6,11
— C 5	9,31
— bioxid de carbon	11,75
— combustibili	25,86

Procedeul Paceal de cracare introduce țițeiul sau reziduurile petroliere atomizate cu abur în reactor care este umplut cu cărămizi refractare încălzite la temperatura de 1200°C, funcționarea reactorului fiind periodică. Durata de funcționare pe cracare este de 2 min după care reactorul trece pe regenerarea reactorului prin insuflare de aer și abur. Perioadele de decocsare durează de

asemenea încă 2 min așa încît un ciclu complet de cracare — regenerare este de 4 min. În aceste condiții, instalația implică minimum două reactoare care funcționează alternativ.
Randamentele obținute prin acest procedeu sînt următoarele (%);

Țiței	Australia	Indonezia
Etilena	21	20
Propilena	7	7
Alte gaze	22	21
Hidrocarburi aromatice	11	13
Gudroane	13	13
Cocs	8	8

Procedeul ACR de cracare cu reactor de cracare avansată, este, dintre toate procedeele descrise, aplicat în Japonia încă din anul 1970 într-o instalație semiindustrială. Acest procedeu a fost pus la punct de către compania nord-americană Union Carbide în colaborare cu companiile japoneze Kureha și Chiyoda.
Acest procedeu se caracterizează printr-o temperatură ridicată de cracare, o durată de ședere a hidrocarburilor în reactor foarte redusă și o presiune parțială mică a hidrocarburilor în amestecul de gaze. Ca agent purtător de căldură se folosește aburul supraîncălzit la temperatura de 2 000°C. Reacția de cracare decurge la temperaturi între 930 și 960°C, iar durata de ședere a hidrocarburilor în reactor variază între 0,01 și 0,02 s. Ca materii prime se pot folosi atît fracțiunile petroliere grele, cît și țițeiul brut. Utilajul cheie în acest procedeu este reactorul urmat de un răcitor de o construcție specială care nu permite depunerea cocsului și a gudroanelor în instalație, evitîndu-se astfel înfundarea ei.
Procedeul ACR se bucură de o mare flexibilitate permițînd în funcție de condițiile de lucru folosite o variație a raportului propilenă: etilenă de la 0,17:1 la 0,63:1 și a raportului acetilenă: etilenă de la 0,04:1 la 0,13:1.
De asemenea el poate folosi în afară de țițeiul brut și fracțiunile grele provenite atît de la distilarea atmosferică, cît și de la distilarea sub vid.
Randamentele obținute în funcție de țițeiul utilizat sînt indicate în continuare:

Țițeiul folosit	Țiței arab ușor	Țiței din Pennsylvania
Temperatura de cracare, °C	960	930
Timp de ședere în reactor, s.	0,015	0,03
Metan și hidrogen, %	11,23	11,3
Acetilenă	4,2	2,26
Etilenă	31,8	34,0
Propilenă	6,1	12,0
Butadienă	2,8	5,5
C5—230°C	9,6	10,1
Fracție peste 230°C	24,1	12,0

Întrucît procedeul ACR se găsește în stadiul cel mai avansat de experimentare, pentru acest procedeu s-au publicat cele mai multe date legate de eficiența economică. Acest procedeu permite obținerea celor mai mari cantități de olefine pe tona de țiței supus cracării, și anume pînă la 40%.
Dacă se pune problema economisirii țițeiului, și respectiv a reducerii cantității de țiței pe tona de etilenă, trebuie arătat că în timp ce prin procedeele convenționale folosite în prezent în toată lumea și care utilizează benzina de piroliză ca materie primă pentru o tonă de etilenă sînt în final necesare 16 t de țiței, în cazul procedeului ACR pentru o tonă de etilenă sînt necesare numai trei tone de țiței. La această concluzie nu trebuie omis faptul că prin procedeele convenționale rezultă și alte produse valoroase pe care procedeul ACR nu le asigură.
Pentru experimentarea în continuare a procedeului ACR la o gamă cît mai largă de materii prime, Compania Union Carbide a construit în Texas o instalație prototip, care are o capacitate de producție de 2 300 t/an etilenă și a costat 16 mil. $.
În această instalație s-au supus succesiv pirolizei următoarele fracțiuni: benzină, motorină de distilare atmosferică, motorină de distilare în vid, distilat total (de la benzină la motorină inclusiv), randamentele de cracare sînt redate n tabelul 1.

Aceste experimentări efectuate între 1979 și 1981 au demonstrat deplina operativitate a procedeului și superioritatea acestuia din punctul de vedere al randamentului în olefine în raport cu procedeele convenționale și în cazul folosirii aceleiași materii prime.
Astfel, pentru obținerea unei tone de etilenă prin cracarea benzinei, prin procedeul ACR sînt necesare numai 3,314 t în timp ce prin procedeele convenționale sînt necesare 4,261 t.
În cazul folosirii motorinei pentru o tonă de etilenă sînt necesare prin procedeul ACR 3,283 față de 4,425 t prin procedeele convenționale.
Autorii procedeului susțin că experimentările efectuate în ultimii ani le permit să afirme că procedeul ACR permite obținerea celor mai mari cantități de etilenă, pornind de la hidrocarburi lichide în comparație cu toate celelalte procedee existente și permite totodată cea mai mare flexibilitate în privința materiei prime.
Procedeul ACR permite și folosirea unor fracțiuni de hidrocarburi cu un conținut ridicat de sulf și asigură o o producție relativ ridicată de hidrogen. Instalația necesită materiale de construcții uzuale cu excepția produselor ceramice folosite în interiorul reactorului, iar procesul este condus optimizat cu ajutorul unui calculator în timp real. În cazul folosirii ca materie primă a motorinei de distilare atmosferică, costul etilenei revine cu 180 $/t mai redus prin procedeul ACR decît prin procedeele convenționale, așa încît din toate procedeele neconvenționale descrise, procedeul ACR apare a fi cel mai avantajos, fie că pornește de la țițeiul brut, fie că pornește de la fracțiunile folosite în procedeele convenționale, reducîndu-se în toate cazurile consumul de hidrocarburi lichide.

Hydroc. Process. 11/82. M. L.

Procedeul SRR (Split Reaction-Recycle) pentru fabricarea ureei

Recent Societatea Ammonia Casale SA din Elveția a pus la punct un nou procedeu pentru reutilarea instalațiilor de uree. Acest procedeu, denumit SRR, oferă posibilitatea creșterii capacității cu 20—30% și a reducerii consumului de abur cu pînă la 40%.

Tabelul 1

Materia primă	Benzină	Motorină dist. atm.	Motorină dist. vid	Distilat total
Etilenă, %	37,5	30,9	27,7	31,7
Propilenă, %	15,8	10,7	10,9	11,6
C_4, %	10,2	8,1	7,7	7,8
Hidrogen și metan, %	13,9	11,7	12,1	11,5
Benzină din piroliză %	16,8	11,7	12,1	11,5
Aromatice, %	(8·4)	20,2	10,8	19,5
		(9,6)	(5,7)	(9,3)
Combustibil, %	5,8	18,4	30,8	17,9

În esență, procedeul SRR formează o secție laterală, care poate fi adăugată la ciclul de sinteză existent. El poate fi încorporat în ciclul procedeului Snamprogetti (stripare cu amoniac) și în ciclul procedeului Stamicarbon (stripare cu bioxid de carbon). În secția laterală nouă, presiunea soluției de uree, îndepărtată din reactorul ciclului existent, este urcată cu aproximativ 50—70 at, utilizîndu-se o pompă centrifugă. Pompa alimentează o zonă de reacție secundară, care funcționează la o presiune de aproximativ 200—220 at și cu un raport amoniac/bioxid de carbon între 4 și 5, pentru a asigura un randament mare de conversie (70—75%). Pentru a regla corect raportul amoniac/bioxid de carbon și temperatura de reacție necesară pentru îmbunătățirea randamentelor și, în consecință, producerea și eficiența căldurii, se alimentează în reactor amoniacul și

bioxidul de carbon nereacționate. Acestea sînt reciclate direct dintr-un vas de descompunere suplimentar, care formează o parte integrantă a secției noi și în care o porțiune din materialul nereacționat în soluția de uree este îndepărtată. Cantitatea reziduală de material nereacționat conținută în soluția de uree este îndepărtată în striperul ciclului de sinteză existent. Perioada de amortizare pentru noua secție este de 1—2 ani. Avantajele acestei procedeu sînt: capacitate crescută, consum de abur redus, economie de energie, poate fi integrat fără a fi alterată instalația principală.

Nitrogen nr. 141, ian-febr. 1983, p. 31

L. B.

Recuperarea bioxidului de carbon din instalațiile de fabricare a amoniacului bazate pe gaz natural

La fabricarea amoniacului selectarea unui sistem potrivit pentru îndepărtarea bioxidului de carbon este foarte importantă pentru economicitatea întregului procedeu. Există o varietate de procedee prin care bioxidul de carbon poate fi îndepărtat din gazele de sinteză. Convențional, acestea pot fi împărțite în trei grupe: care utilizează solvenți fizici, care utilizează soluții de etanolamină și care utilizează soluții de carbonat de potasiu.

În ultimul timp se fac cercetări pentru îmbunătățirea metodelor de îndepărtare a bioxidului de carbon. Astfel, cercetările întreprinse de Universitatea din Roma arată că viteze de absorbție bune se obțin utilizînd tetraetilenpentamină (TEPA) modificată cu formaldehidă. Inițial s-a examinat utilizarea tetraetilenpentaminei modificate în soluție în același mod ca etanolaminele; în prezent, însă, mult mai interesantă pare utilizarea ei ca un activator în sistemele cu carbonat. Prin procedeul Dow/Procon este posibil să se recupereze bioxidul de carbon cu o puritate de pînă la 99,5%. În acest caz, gazul rezidual este inițial comprimat și trecut într-un boiler de îmbogățire. Gazul natural este, de asemenea, alimentat în boiler și ars au ajutorul oxigenului conținut în gazul rezidual, producîndu-se astfel bioxid de carbon adițional. În boiler este generat abur la presiune înaltă, care poate fi utilizat pentru a produce o parte din necesarul de energie și căldură al procedeului. Gazul rezidual îndepărtat din boiler este alimentat într-un turn de absorbție, unde bioxidul de carbon este îndepărtat prin spălare cu o soluție apoasă concentrată de solvent pe bază de amină (se pot utiliza concentrații în exces de 20%). Absorberul funcționează la o presiune foarte scăzută. Aproximativ 90% din bioxidul de carbon conținut în gazul rezidual este absorbit în solvent, care este apoi trecut, printr-un schimbător de căldură, la un regenerator, unde se utilizează abur la presiune scăzută, pentru a furniza căldura necesară. Solventul regenerat este reciclat la absorber, în timp ce bioxidul de carbon, împreună cu o cantitate mică de vapori de apă, este îndreptat spre un acumulator cu reflux. Bioxidul de carbon este recuperat din acumulatorul cu reflux, care are scopul să separe cea mai mare parte de apă din fluxul de gaz pentru a fi returnată la regenerator.

Nitrogen, nr. 141, ian-febr. 1983, p. 34

L. B.

Utilizarea azotatului de magneziu pentru îmbunătățirea proprietăților perlelor de azotat de amoniu

În timpul fabricării și, în special, al depozitării azotatului de amoniu, se întîmpină o serie de greutăți deoarece acesta are cinci forme de cristalizare diferite, fiecare cu densitatea și entalpia caracteristică și pentru că ele combină apa ca o soluție pe suprafața cristalului, mai curînd decît ca apă de cristalizare. În timpul producției trebuie să se acorde o atenție deosebită prevenirii formării particulelor fine și să se asigure uscarea completă și răcirea perlelor. La depozitare, perlele de azotat de amoniu se degradează și, în consecință, se aglomerează. Pentru evitarea acestui dezavantaj, Societatea Albright and Wilson din Anglia utilizează sulfat de amoniu, pentru stabilizarea cristalelor de azotat de amoniu; perlele sînt apoi pulverizate cu un agent de acoperire uleios și prăfuite cu talc. Totuși, în urma cercetărilor întreprinse în ultimul timp, această societate a pus la punct un nou procedeu, care împiedică degradarea perlelor de azotat de amoniu în timpul depozitării. Prin acest procedeu se injectează azotat de magneziu în topitura de azotat de amoniu, înainte de perlare. Azotatul de magneziu acționează ca un stabilizator de cristale excelent și ca un desicant intern, capabil să absoarbă și să fixeze orice umiditate prezentă. Perlele de azotat de amoniu obținute în acest mod sînt mult mai tari decît cele obținute anterior, avînd o rezistență mult mai mare.

Nitrogen, nr. 141, ian-febr. 1983, p. 36

L. B.

Material termoplastic biodegradabil

Societatea ICI va comercializa în anul 1983 un material termoplastic biodegradabil — polihidrobutiratul. La baza dezvoltării proceselor de producție a polihidrobutiratului va fi tehnologia de obținere a proteinei unicelulare (Pruteen), care se aplică într-o instalație la scară industrială a societății. Primele utilizări ale polihidrobutiratului vor fi în domeniul biomedical, la suturi, de exemplu, unde este necesar ca el să se dizolve încet în organism. Acest biopolimer se va mai utiliza la încapsularea produselor agrochimice, cum sînt pesticidele și regulatorii de creștere a plantelor, pentru a permite o eliberare controlată înceată ceea ce le mărește eficacitatea. De asemenea mai poate fi utilizat la ambalarea produselor alimentare. Polihidrobutiratul are proprietăți asemănătoare cu polipropilena dar costă cel puțin de două ori mai mult. El se obține cu ajutorul bacteriei Alcaligenes eutrophus, care este crescută printr-un proces de fermentare în două trepte. Prima treaptă de fermentare este similară cu fermentarea lui Pruteen, iar a doua treaptă este mult mai simplă. Procedeul are o mare flexibilitate în ceea ce privește materia primă, și sursa de carbon poate varia în funcție de situația economică curentă. Metanolul pare să fie materia primă cea mai economică, da se poate utiliza și glucoza sau chiar oxidul de carbon.

ECN, nr. 1059, noiemb. 1982, p. 25

L. B.

• cooperare - dezvoltare

În U.R.S.S. se va termina construcția celei de-a doua faze a instalațiilor de producere a fosforului elementar. Prima fază a cuprins 4 cuptoare, care au intrat în producție în anul 1981, având o capacitate de 110 000 t/an. La intrarea în producție a ultimelor două cuptoare capacitatea de producție va ajunge la 220 000 t/an fosfor galben.

Phosphorus and Potassium nr. 122, noiemb.-dec. 1982, p. 13

L.B.

Societatea Taiwan Fertilizer Corp. (TFC) a semnat un contract cu IEC Engineering pentru construirea unei noi instalații de îngrășăminte complexe granulate la Kaoksiung. Noua instalație a fost planificată cu o capacitate nominală de 500 t/zi produs finit, care va fi obținut prin reacția rocii fosfatice cu acid azotic. Instalația va intra în funcțiune în anul 1985 și va înlocui instalația construită în 1954.

Phosphorus and Potassium nr. 122, noiemb.-dec. 1982, p. 14

L.B.

În Libia, Societatea National Oil Corp. a început să producă amoniacul la a doua instalație de la Marsa el Brega, cu o capacitate de 1 000 t/zi. La intrarea în producție a acestei instalații s-a estimat că Libia va fi capabilă să exporte 150 000 t/an amoniac, cel puțin în anul 1984, la intrarea în funcțiune a instalației de uree, care va avea o capacitate de 1750 t/zi

Fertilizer International nr. 162, dec. 1982, p. 9.

L.B.

Societatea Hercules a anunțat construirea în Olanda a instalațiilor pentru producerea uleiului de rășină de pin hidrogenat, a rășinilor pe bază de hidrocarburi hidrogenate și a unei linii noi de rășini pe bază de hidrocarburi C_5. Instalațiile vor intra în funcțiune în anul 1984. Aceste rășini se utilizează în industria adezivilor.

ECN nr. 1059, noiemb. 1982, p. 33

L.B.

Societatea Dow Chemical din S.U.A. a anunțat că va reîncepe construirea instalației de producere a soluției de bromură de calciu la Magnolia, Arkansas. Instalația va avea o capacitate de 54 000 t/an și va intra în funcțiune în anul 1985. Bromura de calciu se utilizează în industria de petrol și gaze, la foraj, cantitatea cea mai mare fiind utilizată în forajul marin.

ECN nr. 1059, noiemb. 1982, p. 34

L.B.

În S.U.A., Societatea Henkel Corporation a anunțat că va dubla capacitățile de producție pentru Cavitol, (vitamină E) din surse naturale și Coviox, antioxidanți pe bază de tocoperol. Creșterea producției se va face în trepte în anul 1985, pentru a corespunde cererilor crescute de vitamină E și de antioxidanți naturali.

ECN nr. 1059, noiemb. 1982, p. 34

L.B.

Societatea Stamicarbon va construi o instalație pentru producerea polietilenei de densitate joasă, la Ehiba, aproape de Tokio. Instalația va avea o capacitate de 60 000 t/an și va utiliza procedeul DSN, deoarece acesta este mai economic, este versatil și se obțin produse de calitate superioară.

ECN, nr. 1061, dec. 1982, p. 31

L.B.

Societatea PCUK a anunțat extinderea capacității instalației de Halon 1301 (o hidrocarbură halogenată), de la 3000 la 4500 t/an. Halon este utilizat ca agent de stingere a focului. Noua instalație de la Pierre-Benite va intra în funcțiune în anul 1983. Bromul utilizat pentru producerea Halon-ului este produs de Octel Kuhlmann, în instalația de la Port de Bouc. Prin extinderea instalației de producere a Halon-ului se vor utiliza 2500-3000 t/an brom.

ECN nr. 1061, dec. 1982, p. 32

L.B.

Organizația de comerț exterior Tehnoexport din R. S. C. va construi în U.R.S.S. instalații pentru producerea ureei, cu o capacitate zilnică de 1000 t, la Cherkassy și Dneprodzerzhinsk, în Ucraina și la Angarsk, în Siberia. Toate aceste instalații vor utiliza procedeul Stamicarbon. De asemenea, R.S.C. a produs echipamentul pentru producerea etilenei la Kstovo, aproape de Gorki, și va furniza echipamentul pentru producerea benzinei cu cifră octanică superioară celei obținute la instalația de la Kirishi și unui combinat petrochimic din Moscova.

ECN nr. 1061, dec. 1982, p. 32

L.B.

În U.R.S.S. a crescut producția de îngrășăminte NKP prin intrarea în producție a instalației de la Novgorod, cu o capacitate de 1840 t/zi. Instalația utilizează procedeul Norsk Hydro. A doua fază de extindere a producerii îngrășămintelor NPK va include o instalație similară cu prima, care va fi construită de Societatea Toyo Engineering Corp.

Nitrogen, nr. 147, ian-febr.1983, p. 12

L.B.

Societatea Tennessee Valley Authority va construi o instalație pentru producerea îngrășămintelor cu azot sub formă de suspensii cu concentrație mare. Instalația, în valoare de 2,3 mil, dolari, va fi instalată în Alabama, va avea o capacitate de 25 t/h și va intra în funcțiune în anul 1984. De asemenea, societatea va mai produce două noi îngrășăminte sub formă de suspensii — azotatul de amoniu și uree și sulfatul de amoniu și uree. Utilizarea acestor îngrășăminte va fi mult mai economică datorită conținutului mai mare de N (de exemplu, 36% N în comparație cu 31% la azotatul de amoniu și uree). Suspensiile de sulfat de amoniu și uree vor conține 29% N și 0,5% S și vor fi utilizate la solurile deficiente în S.

Nitrogen, nr. 141, ian-febr. 1983, p. 13

L.B.

În R. P. Chineză va crește producția de amoniac și uree prin intrarea în producție a instalației de amoniac, cu o capacitate de 272 000 t/an N, și a celei de uree, cu o capacitate de 246 000 t/an, situate în provincia Xinjiang. Instalația de amoniac a fost proiectată de Haldor Topsoe/Linde, iar cea de uree, de Stamicarbon BV.

Nitrogen, nr. 141, ian-febr. 1983, p. 13

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Complexarea cationului de sodiu cu dibenzo-24-coroană-8. Clasa eterilor-coroană se află în atenţia specialiştilor atît pentru aplicaţiile lor în chimia organică, cît şi pentru proprietăţile de transport ionic. Se prezintă structura şi microdinamica în soluţie a complexului dibenzo-24-coroană-8-perclorat de sodiu urmărite prin RMN. În solvenţii studiaţi (acetonă, acetonitril, piridină, nitrometan, carbonat de propenă şi cloroform) şi, de asemenea, în amestecurile binare acetonă/piridină, acetonitril/nitrometan, carbonat de propenă/metanol, coroana înconjoară cationul de sodiu, expulzînd anionul conjugat şi solventul molecular din sfera de coordinare a cationului. Măsurătorile timpului de relaxare de cvadrupol cu Na-23 şi dipol-dipol cu C-13 au permis calcularea timpului de corelare a complexului în soluţia $CDCl_3$ (65 ± 11 ps) şi constanta de cuplare de cvadrupol a Na-23 în toţi aceşti solvenţi (0,8—1,2 MHz).

BISNAIRE, M., DETELLIER, C. şi NADON, D., Can. J. Chem., **60**, nr. 24, 15 dec. 1982, p. 3071—3076.

T.S.

Sistemul SO_2-N-metilpirolidonă. Solvenţii neapoşi pot fi absorbanţi eficienţi ai SO_2 în scopul controlului poluării şi sînt de neînlocuit în baterii primare de înaltă densitate energetică. S-a propus N-metilpirolidona (NMP) ca potenţial absorbant pentru SO_2 şi H_2S în sistemele de control al poluării. În acest scop s-a efectuat un studiu asupra solubilităţii şi punctului de congelare a sistemului SO_2—NMP. În diagrama punctului de congelare apar maxime la $X_{SO_2} = 0{,}33(-14{,}0°C)$ şi $X_{SO_2} = 0{,}50(2{,}6°C)$, sugerînd astfel prezenţa complecşilor NMP: SO_2 de tip 2:1 şi 1:1. Datele de vîscozitate şi permitivitate confirmă existenţa unor astfel de complecşi în stare lichidă. Datele de spectroscopie RMN şi Raman sugerează o deplasare a densităţii electronice de la azot şi de la carbonul grupării carbonil a NMP la oxigenul dioxidului de sulf, cu o slăbire a legăturii CO din NMP.

ADAMS, W. A., KRUUS, P. şi DATRABOY, T., Can. J. Chem., **61**, nr. 1, ian. 1983, p. 37—44.

T.S.

Rolul alcoolului în microemulsii. Interesul crescînd pentru studiul microemulsiilor este datorat aplicaţiilor lor în diverse domenii şi, în special, la recuperarea petrolului şi în extracţia hidrocarburilor din nisipuri bituminoase. Prezenţa unui alcool este indispensabilă pentru formarea şi stabilizarea acestor microemulsii, dar rolul său încă nu este clar. Lucrarea prezintă un studiu al comportării unui alcool total solubil în apă, cu caracter slab hidrofob — izopropanolul. S-au măsurat densitatea şi capacitatea calorică, pe unitatea de volum, a sistemului ternar apă/dodecilsulfat de sodiu (NaDS)/izopropanol (*i*-PrOH) în funcţie de concentraţia alcoolului şi a agentului activ de suprafaţă la 298,15 K. S-au calculat volumele molare aparente şi parţiale şi capacităţile calorice ale *i*-PrOH din sistemul ternar. Aceste valori reflectă comportarea alcoolului în soluţie. Rezultatele confirmă că în mediu diluat, *i*-PrOH este parţial solubilizat în micelii şi contribuie la formarea miceliilor mixte, iar în medii concentrate *i*-PrOH este solubilizat în microagregate de natură foarte apropiată de cea a alcoolului.

MAJER, V. şi alţii, Can. J. Chem., **61**, nr. 1, ian. 1983, p. 139—146.

T.S.

Electrochimia electrozilor tridimensionali. Purificarea apelor industriale cu conţinut de metale, obţinerea de metale din aşa-numitele roci sărace şi purificarea unor gaze reziduale speciale reprezintă noi şi interesante aplicaţii ale proceselor electrochimice. În acest scop sînt folosiţi electrozi tridimensionali la electrolizele cu pat fix sau cu pat fluidizat. Proiectarea şi trecerea la scară superioară („Scale-up") a electrozilor tridimensionali necesită o cunoaştere cantitativă a macrocineticii sistemelor. Buna concordanţă dintre valorile calculate şi experimentale dovedeşte că modelul macrocinetic monodimensional este practicabil pentru electrozii tridimensionali. Un studiu intensiv al bazelor teoretice ale electrozilor tridimensionali a permis o înţelegere aprofundată a acestor noi sisteme de reactoare electrochimice, pe a căror bază s-au putut deschide noi domenii de aplicaţii industriale. Ca aplicaţii ale unor asemenea sisteme sînt descrise purificarea apelor industriale prin electroliză cu pat fix, electrodul rotativ cu pat fix şi stadiul industrial al electrolizei cu pat fluidizat pentru obţinerea de metale.

KREYSA, G., Chem.-Ing.-Tech., **55**, nr. 1, ian. 1983, p. 23—30.

E.B.

Cristalizarea şi topirea polimerilor. 8. Caracteristicile cristalizării cilindritice a polipropenei. Autorul a studiat caracteristicile cristalizării cilindritice a polipropenei prin metoda optică de polarizare. Ei au arătat că, în cursul cristalizării cilindritice, se produce un pronunţat efect de memorie structurală, care se poate atribui stabilităţii termice determinate a nucleelor seriale, ce provoacă cristalizarea cilindritică. În funcţie de temperatura de cristalizare, se formează cilindrite negative ($T_c > 410$ K) sau de tip mixt ($T_c < 410$ K). Cilindritele obţinute prin cristalizare treptată sînt construite din segmente cu caracteristici optice şi puncte de topire diferite. Între cilindritele şi sferolitele care apar paralel cu ele se conturează limite cu forme parabolice, hiperbolice, eliptice sau lineare. În articol se dau ecuaţiile care descriu forma liniilor de limită.

VARGA, J., Magy. Kém. Folyoirat, **88**, nr. 12, dec. 1982, p. 542—548.

A.W.

Cinetica reacţiei $C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H$. Este descris un sistem de măsurare a constantei de viteză pentru reacţia elementară $C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H$ în domeniul de temperatură 1111—1200 K, pe baza formării termice a unei concentraţii de echilibru de atomi de hidrogen. Într-un amestec de hidrogen cu circa 10 p.p.m. etenă, această reacţie este etapa determinantă în hidrogenarea etenei. Etanul obţinut suferă o disociere secundară rapidă şi rezultă metanul ca produs final. Valorile obţinute în lucrare, care sînt reprezentate prin expresia $\log K(1\ mol^{-1}\ s^{-1}) = 10{,}6 - 23000/2{,}3\ RT$ ($R = 1{,}987$ cal $mol^{-1}\ K^{-1}$) sînt comparate cu cele obţinute la temperatură mai scăzută (820—350 K) şi cu cele calculate din măsurătorile reacţiei inverse.

CAO, J. R. şi BACK, M. H., Can. J. Chem., **60**, nr. 24, 15. dec., 1982, p. 3039—3047.

T. S.

Studiul unor mecanisme în acizi tari. Autorii aplică metoda aciditătii în exces la datele vitezei de hidroliză obţinute în funcţie de compoziţia mediului pentru mai mulţi acizi tiobenzoici în soluţii apoase de acid sulfuric. Mecanismul astfel relevat prezintă asemănări şi diferenţieri cu cel al unui ester tipic cum este benzoatul de etil, care formează acid benzoic printr-o reacţie de tip A 2, implicînd două molecule de apă în prezenţa unui acid slab şi de tip A 1 la formarea ionului acil în acid tare. Tioacizii prezintă aceeaşi comportare, exceptînd faptul că mecanismul de tip A 2 implică trei molecule de apă şi că schimbările de mecanism se produc cu precădere cînd concentraţia acidului este 60%.

COX, R. A. şi YATES, K., Can. J. Chem., **60**, nr. 24, 15 dec. 1982, p. 3061—3070

T.S.

Cercetarea mecanismului de descompunere a ozonului în medii slab alcaline. Pentru faza iniţială de descompunere a ozonului în soluţii slab alcaline, dată fiind stabilitatea ionului radical de ozon, sînt valabile reacţiile:

$$O_3 + HO^- = O_3^{\cdot -} + HO;$$

$$O_3^{\cdot -} = O^{\cdot -} + O_2$$

Folosind metoda izotopilor radioactivi, s-a constatat că oxigenul ce se degajă la descompunerea ozonului se îmbogăţeşte în izotopul ^{22}O din apă, ceea ce a confirmat ipoteza formării radicalilor de hidroxil în timpul descompunerii. Au fost calculate valorile constantelor vitezei reacţiei de descompunere a ozonului, în prezenţă de diferiţi acceptori.

LUNENKO-BURMAKINA, V. A., FRANCIUK, T. M. ş.a., Ucr. Him., J., **49**, nr. 2, febr. 1983, p. 133—136.

G.G.

Studii cinetice cu privire la sistemul miscelar format din alcanoaţi de octilamoniu în soluţie de hexan cu ajutorul metodei de absorbţie de ultrasunete. Metoda absorbţiei de ultrasunete este o tehnică foarte adecvată pentru studiul aspectelor dinamice ale micelilor în soluţie organică. Autorii au aplicat această tehnică la soluţii hexanice de alcanoaţi de octilamoniu cu diferite lungimi de catenă, anume nonanoat, decanoat, dodecanoat şi tetradecanoat de octilamoniu. Pentru toţi agenţii tensio-activi, concentraţia micelară critică a fost determinată în cazul soluţiilor 0,02 M. În soluţii peste concentraţia micelară critică se observă un exces de absorbţie de ultrasunete, ceea ce se atribuie unei asocieri-disocieri a monomerului la şi din micelă. Există o corelaţie între cele două constante de viteză, k_1 şi k_{-1} şi lungimea catenei monomerului. Cînd în alcanoat, lungimea catenei creşte, gradul de tasare în micelă descreşte, cu toate că numărul de agregare creşte, şi ca urmare, monomerul agentului tensioactiv se poate mişca mai uşor în micelă, adică k_1 va creşte. Creşterea lui k_{-1} se atribuie descreşterii forţei de coeziune electrostatică între grupele polare finale, care sînt mai puţin tasate la creşterea lungimii catenei. Din dependenţa de concentraţie a parametrilor ultrasonici au fost obţinute numărul mediu de agregare în micelă, constantele de viteză şi modificările de entalpie ale reacţiei.

YAMASHITA, T., YANO, H., HARADA, S. şi YASUNAGA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 11, noiem. 1982, p. 3403—3406.

E.B.

Conversia catalizată de $TiCl_4$ a 1, 2,3,4-tetra-0-acetil-6-0-tritil-β-D-glucopiranozei în triacetillevoglucozan = Mecanismul reacţiei. În soluţii de cloroform conţinînd alcool, 1,2,3,4-tetra-0-acetil-6-0-tritil-β-D-glucopiranoza este transformată, sub influenţa $TiCl_2$, în triacetillevoglucozan, care poate fi izolat în stare pură cu un randament de 70%. Metoda s-a dovedit a fi indicată pentru prepararea derivatului tribenzoilic. Conversia are loc în două trepte: o detritilare rapidă urmată de un proces mai lent de ciclizare. În timpul detritilării se formează un compus de tipul triclorurii de alcoxititaniu. În treapta de ciclizare, acesta pierde $AcOTiCl_3$, care formează un complex de coordinare cu triacetillevoglucozan într-o reacţie de echilibru, sau un complex ionic cu clorura de tritil.

ZÁRA-KACZIÁN, E., DEÁK, GY. şi HOLLY, S., Acta Chim. Acad. Sci,. Hung., **111**, nr. 3, 1982, p. 271—283.

A.W.

Studiul producerii catalizatorilor de Fe=Mo prin metoda modelării matematice a experimentului. S-au cercetat condiţiile de formare a catalizatorilor de Fe—Mo utilizaţi în sinteza amoniacului. S-a constatat că o influenţă considerabilă asupra caracteristicilor catalizatorilor o exercită temperatura de calcinare a oxizilor, valoarea ei optimă fiind cuprinsă între 600 şi 700°C. Catalizatorii cu caracteristici optime se obţin în următorul regim termic: reducerea hidroxilor timp de 4—8 ore la temperaturi joase (pînă la 300°C), urmată de calcinare la 550—580°C, abia după aceea temperatura fiind crescută la 600—700°C. Catalizatorii cei mai activi se obţin la un conţinut de circa 40% atom molibden.

LEMEŞKO, N. D., ZABUGA, V. I. şi CERNÎŞEVA, L. A., Ucr. Him. J., **49**, nr. 2, febr. 1983, p. 122—126.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea spectrofluorometrică a 9,10-fenantrenchinonei. Pentru determinarea a unor cantităţi mici de 9,10-fenantrenchinonă (9,10-PQ), au fost dezvoltate metode spectrofotometrice. La aceste metode, însă, limita de determinare a 9,10-PQ este aproximativ 1 μg. În articolul prezent se descrie determinarea spectrofluorometrică a 9,10-PQ în cantităţi mult mai mici. Pentru convertirea 9,10-PQ într-o substanţă fluorescentă se recurge la reacţia ei cu guanidina, în mediu alcalin. Produsul de reacţie, 2-amino-1H-fenantro [9,10-d]imidazol, este fluorescent în mediu acid. Ca solvent se foloseşte un amestec de dimetilsulfoxid şi metanol. Procedura este următoarea: Soluţia cu proba, dizolvată în amestecul de solvenţi, este tratată cu soluţia de guanidină şi o soluţie de metoxid de sodiu. După 15 minute de şedere la temperatura camerei se adaugă o soluţie de acid clorhidric în dimetilsulfoxid. După 20 minute se determină intensitatea fluorescenţei soluţiei la 403 nm, cu excitaţie la 363 nm. Intensitatea fluorescenţei se menţine circa opt ore. Limita de determinare pentru 9,10-PQ este 50 ng.

TACHIBANA, M., HAYAKAWA, M. şi FURUSAWA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 11, noiem. 1982, p. 3520—3522.

E.B.

Determinarea fierului în aliajele de titan prin extracţie şi fotometrare. S-a stabilit că N-metil-2(α-izonitrozo-α-cian)-metilbenzilimidazolul formează cu ionul Fe(II) un compus colorat, cu un raport al componentelor Me: R = 1: 2. Complexul este stabil în domeniul pH = = 6,5—9,0; λ_{max} = 555 nm, $\varepsilon = 1{,}6 \cdot 10^4$. Complexul se extrage cu un amestec de alcool izoamilic: toluen, în raport 1: 3. Metoda elaborată este deosebit de selectivă, determinarea fierului în titanul metalic şi în aliajele acestuia putînd fi efectuată în prezenţa unui mare număr de impurităţi (Pb, Cr, Ni, Mo, W, Sn, Sb, Bi ş.a.).

BAGDASAROV, K. N., CERNOIVANOVA, T. M. şi CERNOVEANŢ, M. S., Zav. Lab. **49**, nr. 2, febr. 1983, p. 4—5.

G.G.

Determinarea fotometrică rapidă a nichelului în aliajele de cupru, cu ajutorul dimetilglioximei. S-a elaborat o nouă metodă rapidă de determinare a nichelului în aliajele de cupru, bazată pe determinarea densităţii optice a unei suspensii de metilglioximat de nichel într-o soluţie formată dintr-un amestec de tartrat şi tiosulfat, la pH = 8—8,5. Fotometrarea se face în cuve cu 1 = 2 cm, la λ = 536 nm. Metoda este indicată pentru analiza aliajelor cu un conţinut de 0,1—5% Ni. Durata totală a unei determinări, inclusiv cîntărirea probei şi dizolvarea aliajului, este de circa 30 minute.

SIMONENKO, V. I. şi PIATNIŢKI, I. V., Zav. Lab., **49**, nr. 2, febr. 1983, p. 3—4.

G.G.

Studiul analitic al anhidrinelor alcan-carboxilice cu un număr mai mare de atomi de carbon. Autorii au elaborat metode pentru studiul analitic al omologilor superiori ai anhidridelor alcan-carboxilice. Pentru determinarea impurităţii de acid carboxilic liber prezent în concentraţii de 0,3—10% se dau două metode. Făcînd uz de reactivitatea scăzută a anhidridelor cu masa moleculară mare, titrarea acidului liber se poate efectua cu hidroxid de sodiu apos 0,1 M în două faze (solvent: diclormetan sau tetraclorură de carbon şi apă, indicator: fenolftaleină). Metoda alternativă este spectrofotometria cantitativă în IR,

unde determinarea impurității de acid se bazează pe banda de vibrație a valenței C=O, ce apare la circa 1700 cm^{-1}. Studiul este completat de determinarea anhidridei, care se face prin titrarea cu hidroxid de sodiu 0,1 M a acidului pus în libertate în cursul reacției anhidridei cu un reactiv compus din piridină-anilină, la 100°C, din care se scade cantitatea de acid liber determinată mai sus.

HEGEDÜS, B., TRISCHLER, F. și GÖRÖG, S., Magy. Kém. Folyoirat, **88**, nr. 12, dec. 1982, p. 558—560.

A.W.

Determinarea cantitativă a compușilor prezenți într-un preparat farmaceutic (șampon antiseboreic). Se descrie o metodă pentru analiza cantitativă a unui amestec complex conținînd disulfură de seleniu, acid *p*-aminobenzoic, trietanolamin-laurilsulfat, acizi linoleic și linolenic; amestecul este prezent într-un șampon antiseboreic. Se pot obține rezultate foarte bune și reproductibile utilizînd metode analitice uzuale, evitîndu-se astfel separări greoaie și de lungă durată. Este necesar, totuși, să se standardizeze cu grijă metodele analitice utilizînd aceleași materiale ca cele folosite și în șampon, căci uneori aceste materiale conțin fie amestecuri cu compoziții variabile de izomeri și de omologi, fie procentaje mici din acești componenți.

BERTINI, D., NUTI, V. și LINARI, G., Boll. Chim. Farm., **121**, nr. 10 oct. 1982, p. 535—544.

A.W.

Activitate analitică în industria farmaceutică. Articolul oferă o trecere în revistă a activității analitice multilaterale care se desfășoară în industria farmaceutică și a problemelor organizatorice legate de aceasta. Din cadrul activității cu caracter analitic efectuată în domeniul cercetării farmaceutice, al fabricației de medicamente și al controlului de calitate, autorii discută mai detaliat numai cercetările chimice. Sînt tratate soluționările problemelor de identificare și de elucidare a structurii apărute în analitica farmaceutică, de la fundamentarea spectroscopică a cercetării farmaceutice pînă la identificarea impurităților, a produselor de descompunere și a metabolitelor. Un capitol aparte este destinat determinării principiilor active în substanțele de bază farmaceutice, în preparatele farmaceutice și în probele biologice. Un spațiu proporțional importanței subiectului este rezervat problemelor principale și practice ale controlului de puritate cromatografic, dar nu lipsesc din articol nici problemele legate de determinarea stabilității medicamentelor și de automatizarea măsurătorilor din analitica farmaceutică.

GÖRÖG, S. și SZEPESI, G., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 1, ian. 1983, p. 1—9.

A.W.

Analiza stabilității cu ajutorul calorimetrului adiabatic. Sînt prezentate datele privind stabilitatea termică a *orto*-nitro-bromurii de benzil, discutate ca un exemplu de utilizare a unui calorimetru adiabatic pentru aprecierea pericolului potențial al unor reacții exoterme. Studiul a fost determinat de producerea unei explozii la faza de uscare a acestui produs. Testele de calorimetrie cu viteză progresivă (Accelerating Rate Calorimeter) au arătat că descompunerea exotermică a *orto*-nitrobromurii de benzil începe la 100°C și continuă în două trepte cu degajare abundentă de gaze. Analiza termogravimetrică și termodiferențială a aceluiași compus au demonstrat o comportare similară, transformări exoterme înregistrîndu-se la circa 130 și, respectiv, 112°C.

CARDILLO, P. și GIRELLI, A., Riv. dei Comb., **36**, nr. 10, oct. 1982, p. 304—309.

T.S.

CHIMIE ANORGANICĂ

Procesul reacției dintre tetraclorura de vanadiu și amoniac, în fază de vapori și proprietățile azoturii de vanadiu formate. Au fost examinate produsele de reacție dintre VCl_4 și amoniac, în domeniu de temperaturi 200—1100°C, folosindu-se în acest scop analiza cu raze X și analize chimice. S-a constatat că la 200°C se formează $VCl_6 . 4NH_3$, la 250—550°C rezultă $VCl_4 . 4NH_3$, VNx și NH_4Cl, la 600—1000°C se obțin VN_x și NH_4Cl, iar la 1100°C s-au identificat cantități mici de VCl_2 și HCl pe lîngă VN_x și NH_4Cl. Au fost examinate raporturile atomice N/V, constantele de rețea și stabilitatea termică în atmosferă de argon ale azoturilor de vanadiu formate la diverse temperaturi.

SAEKI, Y., SHIMIZU, T., YAJIMA, A. și MATSUZAKI, R., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 11, noiem. 1982, p. 3446—3449.

E.B.

Structura și stabilitatea nitrurilor de tantal. Nitrurile de tantal de diferite compoziții chimice ($TaN_{0,5}$, Ta_5N_6, Ta_4N_5, Ta_3N_5), în funcție de raporturile atomice N: Ta, pot cristaliza în rețeaua cubică sau hexagonală. La temperatura ambiantă și la presiunea atmosferică, nitrurile de tantal cristaline, cu un conținut de azot mai mare decît cel echiatomic, sînt instabile. Ele pot însă exista atunci cînd sînt obținute sub formă de pelicule superficiale fine, depuse pe un suport. Obținerea unor cristale cubice, compacte, stabile, de nitruri de tantal, este posibilă în condiții extreme (temperaturi de 2070 K și presiuni pînă la 450 MPa).

PETRUNIN, V. F. și SOROKIN, N. I., Izv. Akcad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 12, dec. 1983, p. 2005—2008.

G.G

Oxidarea aliajului platină-rodiu. Comportarea platinei și aliajelor sale la oxidarea la temperaturi ridicate are o importanță deosebită în utilizarea sa ca material de structură și drept catalizator într-un larg domeniu de procese industriale. Unul dintre factorii principali care determină eficiența unui catalizator este condiția suprafeței sale, iar aceasta, la rîndul său, depinde de prepararea inițială a suprafeței și de schimbările în structura și compoziția suprafeței care au loc în timpul utilizării. Procesele implicate în aceste schimbări nu sînt cunoscute în întregime, studiul întreprins permițînd o caracterizare mai detaliată a stratului de oxid superficial la aliajul platină-rodiu. Tehnicile de lucru utilizate (FIM — microscopia în cîmp ionic și IAP — evidențierea atomilor din probă) permit aprecierea diferențelor de compoziție între suprafață și volum și a stării de oxidare la diferite temperaturi.

Mc CABE, A. R. și SMITH, G.D.W., Platinum Met. Rev., **27**, nr. 1, ian. 1983, p. 19—25.

T.S.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Optimizarea procesului de topire zonară fără creuzet a siliciului policristalin. În producerea monocristalelor de siliciu cu rezistivitate ridicată prin topirea fără creuzet a siliciului policristalin, una dintre problemele fundamentale o constituie mărirea eficienței procesului de separare a fosforului. În vederea optimizării procesului de purificare, s-a folosit un model matematic. S-a constatat că optimizarea se poate realiza utilizînd zonarea în grup, concomitentă că mărirea diametrului barei de Si supuse zonării. Astfel, prin purificarea zonară simultană a trei bare de Si cu diametrul de 30 mm, se atinge aceeași productivitate ca în cazul zonării unei singure bare cu diametrul de 56 mm.

DUDAVSKI, S. I., TRUBȚIN, I. V. și NEIMARK, K. N., Tvet. Metalli, nr. 2, febr. 1983, p. 57—58.

G.G.

Cercetarea fizico-chimică a pulberilor pentru producerea feritelor. S-au cercetat caracteristicile fizico-chimice ale pulberilor feromagnetice de α-Fe_2O_3, $BaFe_{12}O_{19}$ şi $CoFe_2O_4$, utilizate pentru producerea materialelor feromagnetice de tipul feritelor. S-a delimitat domeniul de formare a feritelor cu Co şi Ba în decursul tratamentului termic, la temperaturi pînă la 1200°C, din materialele coprecipitate din soluţii (hidroxizi şi carbonaţi de cobalt, bariu şi fier). S-au studiat proprietăţile magnetice ale produselor obţinute şi s-au stabilit domeniile lor de utilizare pentru fabricarea materialelor magnetice cu diferite caracteristici.

NOVOSADOVA, E. B., HOMENKO, B. S. şi CEALÎI, V. P., Ucr. Him. J., **49**, nr. 2, febr. 1983, p. 130—133.

G.G.

Particularităţile repartiţiei impurităţilor în monocristalele InSb, aliate cu germaniu, după tratamentul termic. Tratamentul termic al monocristalelor de *p*-InSb, aliate cu germaniu, în anumite condiţii de lucru duce la termoconversie de tip *p*—*n*. S-a cercetat schimbarea tipului de conductibilitate datorită tratamentului termic pe monocristale de InSb, de tip *p*, aliate cu Ge, avînd o concentraţie a golurilor de $10^{12} - 10^{14}$ cm^{-3} la 77 K. După aplicarea tratamentului termic, materialul a căpătat o conductibilitate de tip *n*, iar gradul de neomogenitate a crescut considerabil. S-a emis ipoteza că mărirea gradului de neomogenitate se datoreşte deranjării repartiţiei iniţiale uniforme a impurităţilor, în urma formării, prin tratament termic, a unor complecşi neutri de germaniu, avînd centre profunde de recombinare.

IUROVA, E. S., KEVORSKOV, M. N. ş.a., Izv. Akad. Nauk S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 12, dec. 1982, p. 1947—1949.

G.G.

Termoelemente obţinute din monocristalele soluţiilor solide pe baza calcogenurilor de bismut şi antimoniu. Materialele termoelectrice pe baza soluţiilor solide în sistemele $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ şi $Sb_2Te_3-Bi_2Te_3$ se utilizează larg în construcţia generatoarelor pentru transformarea energiei termice în electrică, în termorăcitoare, termostate ş.a. Monocristale lamelare omogene ale compuşilor din sistemele menţionate, au fost obţinute prin metoda Ceohralski. Toate monocristalele obţinute aveau o valoare a efectului termoelectric $z \simeq 3 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} la 300 K. S-a constatat că termoelementele confecţionate din cele două capete opuse ale aceluiaşi monocristal prezintă aceeaşi valoare ΔT_{max}, ceea ce certifică gradul înalt de omogenitate a cristalelor.

ABRIKOSOV, N. H., IVANOVA, L. D. ş.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **18**, nr. 12, dec. 1982, p. 1984—1988.

G.G.

Destabilizarea structurală a MoS_2 de adaosuri de litiu. MoS_2 este un semiconductor cu structură lamelară hexagonală. Fiecare atom de molibden este coordinat prismatic de şase atomi de sulf. Rezultatele difracţiei de raze X au arătat că prin intercalarea atomilor de litiu reţeaua MoS_2 suferă o tranziţie de fază de ordinul întîi prin care coordinarea molibdenului se schimbă din prismatică trigonală în octaedrală. Mecanismul care conduce la aceste transformări structurale este discutat în termenii unui transfer de sarcină de la litiu la reţeaua gazdă. Pot fi prevăzute modificări similare în stabilitatea relativă a fazelor prismatice trigonale şi octaedrale prin intercalarea litiului şi alţi compuşi de tip semiconductor.

PY, M. A. şi HAERING, R. R., Can. J. Phys., **61**, nr. 1, 1, ian. 1983, p. 76—84.

T.S.

CHIMIE ORGANICĂ

Cercetări cu trasori a formării oxidului şi dioxidului de carbon la oxidarea în fază lichidă a p-xilenului. La oxidarea *p*-xilenului cu oxigen atmosferic, în prezenţă de acid acetic drept solvent şi de ioni de brom sau metale alcaline drept catalizatori, la temperaturi mai mari de 471 K şi sub presiune, o parte din materiile prime sînt oxidate la oxid şi dioxid de carbon. Pierderile cauzate în *p*-xilen şi acid acetic reprezintă o apreciabilă micşorare a eficacităţii procedeului. S-a constatat, prin cercetări cu trasori de ^{14}C, că în timpul procesului are loc o pierdere de 3,5% *p*-xilen şi 1% acid acetic. În modul acesta s-a putut lămuri şi proveniența oxizilor de carbon. Prin controlul continuu al activităţii gazelor reziduale s-au obţinut indicaţii asupra formării în timp a acestor oxizi.

DERMIETZEL, J., WIENHOLD, H., GRUNDMANN, H., STASCHOK A., KOCH, J. şi BORDES, E., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 1. ian. 1983, p. 29—32.

E.B,

Metilarea fenolului pe alumină. Studiul metilării fenolului cu metanol pe alumină ca atare şi alumină impregnată cu diferite cantităţi de sulfat de cupru a fost făcut la 360, 400 şi 440°C şi la raporturi molare fenol: metanol de 0,75: 1. Pe alumină, fenolul suferă metilarea directă la nucleu formînd crezoli şi xilenoli. Alumina cu 10 şi 20% sulfat de cupru catalizează metilarea şi la carbon şi la oxigen formînd crezoli şi anisol. Xilenolii care nu se formează pe aceşti doi catalizatori apar cînd concentraţia sulfatului de cupru creşte la 30%. Mărirea în continuare a concentraţiei de sulfat de cupru de la 30 la 40% nu numai că sporeşte proporţia xilenolilor în produse, la creşterea temperaturii şi timpului de contact, dar de asemenea determină scăderea anisolului. Metilarea fenolului urmează o cinetică de ordinul unu, independent de concentraţia sulfatului de cupru în catalizator.

KRISHNASAMY, V. şi alţii, J. Indian. Chem. Soc., **59**, nr. 9, sept. 1982 p. 1067—1071.

T.S.

Deshidratarea şi decarboxilarea sărurilor de calciu hidratate ale acizilor monocarboxilici ai piridinei. Deshidratarea în stare solidă a sărurilor de calciu hidratate ale acizilor picolinic, nicotinic şi izonicotinic urmată de decarboxilarea sărurilor anhidre corespunzătoare au fost studiate prin tehnici termogravimetrice, analiză termodiferenţială şi termogravimetrie diferenţială. Pe baza rezultatelor obţinute la deshidratarea sărurilor hidratate s-a găsit că stabilitatea termică a hidraţilor scade în ordinea: picolinat > izonicotinat > nicotinat. Stabilitatea în procesul de decarboxilare scade în ordinea: nicotinat > izonicotinat > picolinat. S-au calculat energiile de activare, entalpiile de reacţie şi ordinele de reacţie pentru fiecare proces. Pe baza comportării sărurilor anhidre în reacţia de decarboxilare se face o corelare a stabilităţii acestora cu structura moleculară.

GHOSH, S. şi alţii, J. Indian Chem. Soc., **59**, nr. 9, sept. 1982, p. 1034—1037.

T.S.

Despre descompunerea peroxizilor formaţi la autooxidarea sitoesterinei şi a stearatului acesteia, precum şi rolul acestor peroxizi la decurgerea autooxidării. S-a constatat, că amestecul epimeric de 7α- şi 7β-hidroperoxistigmast-5-en-3β-01,3β-stearaţi, format la autooxidarea stearaţilor de sitosteril se descompune după un mecanism bimolecular, fără formare de radicali şi nu participă la iniţierea de lanţ. Hidroperoxizii sitosterolului liber, 7α(β)-hidroperoxistigmast-en-3-β-olul şi 6β-hidroperoxi-stigmast-4-en-ona participă la formarea de radicali liberi, ducînd astfel la o propagare adiţională de lanţ, efectul prooxidativ al celui din urmă hidroperoxid fiind mult mai pronunţat.

YANISHLIEVA, N., POPOV, A. şi MARINOVA, E., Seifen-Öle-Fette Wachse, **109**, nr. 2, 3 febr. 1983, p. 37—40.

A.W.

Prepararea, caracterizarea şi proprietăţile antioxidante ale polistirenului cu grupări terminale 4-metoxifenol. S-a preparat polistiren cu grupări terminale

4-metoxifenol prin polimerizarea cationică a stirenului în prezența fenolului. S-a dovedit prin studiul efectului nuclear Overhauser că aductul 1 : 1 separat din amestecul de reacție este 2-(1-metilbenzil)-4-metoxifenol. Numai jumătate din moleculele polimerului au grupările terminale 4-metoxifenol. Studiile RMN cu ^{13}C indică faptul că lanțurile de polistiren sînt legate le fenol mai ales în poziția 2. Activitatea polimerului ca antioxidant este comparabilă cu cea a metoxifenolilor corespunzători cu masă moleculară mică incluzînd hidroxianisolbutilat.

HUNTER, B. K., RUSSELL, K. E. și ZAGHLOUL, A. K., Can. J.Chem. **61**, nr. 1, ian. 1983, p. 124—127.

T.S.

Polimeri sintetici lineari, 38. Relații între unele proprietăți specifice și masa moleculară a compușilor oligomerici polimer-omologi asimetrici. Pe baza datelor din literatură, s-a găsit o relație lineară între rotația optică și masa moleculară reciprocă pentru compușii oligomerici polimer-omologi conținînd atomi de carbon asimetrici (unități ce se repetă: L-metionină, acid α-L-glutamic, atom de C asimetric în catene laterale: metil-vinil-eter, metil-propil-vinil-eter). Această relație poate fi considerată ca o formă specială a ecuației deduse anterior de autori. Rezultă de aici că compușii studiați nu formează structuri secundare în condițiile experimentale date. Astfel, se dau incrementele de rotație optică moleculară ale unităților de repetare. Relații similare au fost găsite între punctul de topire reciproc al oligomerilor de acid α-L-glutamic, respectiv elipticitatea specifică a oligomerilor L-Ca-galacturonatici și masele lor moleculare reciproce. Pentru valoarea limită a punctului de topire al seriilor omologe de acid poli-α-glutamic s-a găsit o valoare de 253,2°C. Din studiul elipticității specifice s-a putut stabili că toate relațiile sînt valabile pentru ecuația și constantele ei stabilite anterior pentru ecuații de tip similar. Din modificarea elipticității specifice funcție de masa moleculară, se poate trage concluzia că nu are loc o schimbare structurală, în condițiile experimentale date, în concordanță cu Bystricky et al.

GÉCZY, I. și BUZÁS, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **111**, nr. 3, 1982, p. 341—350.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Procedee de măsurare pentru caracterizarea diafragmelor. Comportarea la umflare a diafragmelor de azbest este de mare importanță la folosirea lor la electroliza clorurilor alcaline în industrie. În articol se prezintă o tehnică de măsurare pentru evaluarea proprietăților electrice și de umflare ale unor asemenea diafragme. Celula electrolitică de laborator este prevăzută cu anod, catod, diafragmă și două palpatoare de măsurare. Acestea din urmă, care sînt capilare Luggin, sînt folosite concomitent drept conductor de lumină pentru determinarea grosimii diafragmei. Partea electronică este formată din două unități, galvanostatul și dispozitivul de evaluare. A fost evaluată comportarea la umflare a diafragmelor de azbest care sînt folosite la electroliza clorurilor alcaline, în funcție de condițiile de electroliză și de compoziția diafragmelor, acestea fiind modificate cu adaosuri de politetrafluoretilenă. S-a constatat că prin mărirea procentului de politetrafluoretilenă are loc o micșorare de dilatare și o mai mică conductibilitate electrolitică.

MATSCHINER, H., LEFELD, G., RÜTTINGER, H.-H. și KLATT, B. Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 1, ian. 1983, p. 27—28.

E.B.

Model cu doi parametri pentru descrierea fluxului de lichid și de gaz la îndepărtarea umidității din turtele de la filtrare. Scopul studiului a fost stabilirea unui model fundamentat fizic pentru descrierea procesului de îndepărtare a umidității unor turte de filtrare considerate incompresibile. Punctul de plecare pentru dezvoltarea modelului este conceptul permeabilității relative: descrierea hidrodinamicii într-un strat poros are loc în dependență de saturare, adică de raportul dintre spațiile goale umplute cu lichid și totalitatea spațiilor goale din strat. Modelul pentru îndepărtarea umidității din turtele de filtrare menține parametrii de proces din descrierea filtrării turtelor cu ajutorul relației lui Carman și introduce doi parametri determinați experimental, anume comportarea la îndepărtarea umidității și saturarea reziduală a turtelor de filtrare. La descrierea debitului de gaz prin turte de filtrare cu ajutorul permeabilității relative, fluxul de gaz este considerat incompresibil.

MERTEN, C., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 1, ian. 1983, p. 16—19.

E.B.

Economisirea de energie la ultrafiltrare. Principial, prin ultrafiltrare se poate realiza, în condiții izotermice, în paralel o separare a solventului cît și o separare a amestecului de molecule aflat în soluție, corespunzător mărimii moleculelor. În articol se discută avantajele ultrafiltrării, din punct de vedere energetic. Pentru comparație, s-a recurs la procedeul convențional prin vaporizare în vid. Autorii au cercetat situațiile energetice la concentrarea unor soluții enzimatice de origine microbiană, la scară pilot. Din datele obținute rezultă că la vaporizare în vid, consumul de energie este mai mare decît la ultrafiltrare. Deoarece la ultrafiltrare este vorba de o metodă izotermică, la vaporizare în vid mai intervine și energia necesară pentru schimbarea de faze. În cazul cercetat, economisirea de energie este în raport de circa 80 : 1.

SINKWITZ, H., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 12, dec. 1982, p. 629—631

E.B.

Analiza entropică a proceselor de distilare. Procesele de distilare utilizează o mare cantitate din energia necesară într-o instalație chimică. Reducerea consumurilor energetice la distilare este unul din obiectivele principale în politica energetică. Analiza termodinamică a proceselor de distilare permite aprecierea necesarului energetic util, cuvenit separării amestecului în componențe pure (necesare termodinamic), forțelor de deplasare utilă (necesar cinetic) și consumului energetic (pierderi) datorat configurației coloanei și legăturilor cu utilitățile. Pentru o distilare izoentalpică (entalpia alimentării egală cu cea a evacuării) cererea de energie este furnizată de căderea de căldură dintre nivelul termic al refierbătorului și cel al condensatorului și valoarea sa este proporțională cu transferul de entropie datorat acestui transfer global de căldură. În această lucrare este discutată generarea de entropie datorită configurației coloanei și lipsei concordanței dintre nivelul termic al utilităților și cel al coloanei de distilare și se fac propuneri pentru reducerea consumului energetic.

BRUZZI, V. și ZANDERIGHI, L., Riv. dei Comb., **36**, nr. 10, oct. 1982, p. 291—303.

T.S.

Proiectarea corectă simplifică întreținerea refierbătoarelor coloanelor de distilare. Dintre cele cîteva tipuri de refierbătoare pentru coloanele de distilare, cel mai frecvent utilizat este fierbătorul vertical cu termosifon. Pentru acest tip de fierbător cheltuielile de investiții și operare sînt cele mai reduse, iar întreținerea lor este mai simplă, mai ales cînd se lucrează sisteme care murdăresc suprafața de transfer și necesită curățiri frecvente. Se prezintă procedura obișnuită de curățire a acestor schimbătoare și se discută considerentele ce trebuie avute în vedere la proiectarea utilajelor și a montajului, care au ca efect facilitarea operațiilor de întreținere.

MASON, G. S., Hydroc. Process., **62**, nr. 1, ian. 1983, p. 82—86.

T.S.

Stabilirea siguranței în funcționare a aparaturii. Aparatura de măsură și control, deși reprezintă o cotă redusă din valoarea investiției pentru o instalație chimică, are o importanță deosebită pentru o operare eficientă. Cel mai adesea fiabilitatea aparaturii folosite este apreciată calitativ. O măsură cantitativă o constituie numărul avariilor dintr-un interval de timp dat, putînd fi definită o viteză de avarii (λ). Inversul acesteia ($1/\lambda$) reprezintă timpul mediu între avarii. În funcționarea unui aparat poate fi stabilită o perioadă inițială, cu viteză de avarie ridicată, cauzată de cedarea unor componente slabe, perioada de viață utilă, cu viteză de avarie redusă și perioada deteriorării, cînd se înregistrează o creștere continuă a vitezei de avarie. Autorii prezintă metodele de calcul, parametrii care afectează și modalitatea de îmbunătățire a fiabilității aparaturii.

ROONEY, V. P., Hydroc. Process., **62**, nr. 1, ian. 1983, p. 89—92.

T.S.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Separarea nămolului selenios în industria acidului sulfuric. Cea mai mare cantitate din seleniul conținut în pirite, în procesul de ardere al acestora pentru producerea H_2SO_4, se îndepărtează cu gazele arse și se colectează sub formă de nămol în aparatele de spălare a gazelor. A fost pusă la punct o nouă schemă tehnologică pentru valorificarea de conținut în nămoluri, bazată pe tratarea nămolului selenios cu H_2SO_4 oleum, sau cu un amestec de H_2SO_4 + + HNO_3. Seleniul trece în soluție ca $Se_8(HSO_4)_2$, din care este redus, la temperatura de 25—50°C, timp de 10—15 minute, cu acid formic, pînă la metal:

$$Se_8(HSO_4)_2 + HCOOH \longrightarrow 8\,Se + CO_2 + 2\,H_2SO_4$$

Se dă schema tehnologică a procesului.

EPIFANOV, V. S. KABANOVA, G. B. ș.a., Him. Prom., nr. 2, febr. 1983, p. 34—37.

G.G.

Concentrarea și defluorurarea acidului fosforic de extracție impurificat cu magneziu. Se știe că pe măsură ce avansează procesul de concentrare a acidului fosforic de extracție (APE) cu conținut de magneziu, vîscozitatea acidului crește, la concentrații de 37—38% P_2O_5 obținîndu-se o masă ce se solidifică. Fenomenul se datorește separării cristalelor de MgF_2. În urma studierii sistemului $MgSO_4-H_3PO_4-H_2O$, la temperaturi de 20—80°C, a fost elaborată o nouă tehnologie de purificare a APE, prin care se previne îngroșarea acestuia în timpul concentrării. Tehnologia elaborată constă în clarificarea soluției de APE, în decantoare radiale, în prezență de floculanți (poliacrilamidă) urmată de o purificare suplimentară cu rășini schimbătoare de ioni cationice. La un conținut inițial de magneziu în APE de 0,2—0,3%, după concentrare pînă la un conținut de 60—65%, se realizează un grad de defluorurare de 90—95%, corespunzător unui conținut final de fluor de 0,15—0,2%. În aceste condiții, APE se menține fluid.

GAFUROV, K., AȘIROV, A. și MUHAMEDHODJAEV, M. U., Him. Prom., nr. 2, febr. 1983, p. 23—26.

G.G.

Pregătirea sărurilor brute de potasiu pe cale electrostatică. După prezentarea istoricului dezvoltării procedeurilor de pregătire a sărurilor brute de potasiu este descris procedeul aplicat de industria sărurilor de potasiu din R.F.G. Procedeul de separare electrostatică este un procedeu mecanic de separare pe cale uscată și constă, în principiu, din următoarele trepte: mărunțire pînă la dezagregare, condiționare, separare în cîmp electric. Condiționarea este procesul de pregătire necesar pentru separarea propriu-zisă și constă din: introducerea reactivilor sau a unei combinații de reactivi, încălzirea sării, potrivirea umidității atmosferice necesare schimbului de sarcini selectiv, încărcarea sării prin contactare în aer cu umiditate relativă definită. Pentru aplicarea procedeului în industrie au trebuit să se dezvolte separatoare eficiente. O etapă importantă de dezvoltare au reprezentat separatoarele în formă de benzi, mai ales cele verticale. Electrozii sînt benzi de cauciuc circulante și acoperite special. Un alt tip de separator este separatorul tubular și cu cădere liberă, la care electrozii sînt formați din tuburi verticale ce se rotesc în jurul propriilor lor axe. Se consideră că încărcarea mineralelor de potasiu se face, probabil, prin transfer de electroni. Sînt descrise diferite teste efectuate în vid înalt, pe suprafețe de cloruri alcaline, pentru interpretarea procesului de încărcare.

SINGEWALD, A. și FRIKE, G., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 1, ian. 1983. p. 39—45.

E.B.

Proprietățile higroscopice ale fluorurii de aluminiu. Fluorura de aluminiu, AlF_3, utilizată în electroliza aluminiului, trebuie să conțină o cantitate minimă de umiditate, pentru a se preveni pierderile de fluor în timpul procesului de electroliză. Studiul fizico-chimic al caracteristicilor higroscopice a AlF_3 uscate a arătat că în vederea prevenirii pătrunderii apei în rețeaua cristalină a fluorurii de aluminiu, deshidratarea $AlF_3 \cdot 3H_2O$ trebuie condusă pînă la atingerea unui conținut de umiditate $< 4\%\ H_2O$. Umiditatea reziduală, prezentă în cantități mai mici de 4%, poate fi îndepărtată total prin uscarea materialului la temperatura de 105°C.

SOLNȚEVA, N. A., ZAGUDAEV, A. M. ș.a., Țvet. Metalli, nr. 2, febr. 1983, p. 47—48.

G.G.

Intensificarea procesului de evaporare a soluțiilor de aluminat. Se prezintă rezultatele obținute în procesul de evaporare industrială a soluțiilor de aluminat de sodiu, efectuată în cadrul unei uzine de alumină, folosind o baterie de evaporare cu cinci corpuri, de mare capacitate, de un nou tip, fiecare evaporator avînd o suprafață de evaporare de 2500 m². Construcția noilor evaporatoare se bazează pe evaporarea peliculară a soluțiilor recirculate de aluminat, evaporatoarele fiind prevăzute cu sisteme speciale de captare a picăturilor. Se apreciază că în cazul obținerii unor rezultate pozitive în exploatarea industrială, aplicarea noilor evaporatoare se va sconta cu o creștere considerabilă a productivității secțiilor de evaporare.

KUZMIN, N. P., Țvet. Metalli, nr. 2, febr. 1983, p. 48—49.

G.G.

Posibilități de conversia cărbunilor pe cale electrochimică. O posibilitate cunoscută de mult, dar căreia nu i s-a acordat atenție este supunerea cărbunilor unor transformări electrochimice. Nu există, însă, nici un procedeu industrial bazat pe acest principiu. Teoretic există patru posibilități pentru valorificarea electrochimică a cărbunilor: oxidarea electrochimică „rece" a cărbunilor la CO_2 în celule de combustie, cu obținerea de energie electrică; oxidarea anodică a cărbunilor la CO_2 și CO într-o celulă electrolitică la a cărei catod se formează hidrogen (gazificarea electrochimică a cărbunilor); modificarea structurii și compoziției cărbunilor prin oxidare și reducere electrochimică, cu menținerea în mare măsură a scheletului macromolecular de bază; degradarea structurii macromoleculare a cărbunilor prin reacții electrochimice de oxidare și reducere, cu obținerea unor substanțe organice cu molecule mici (lichefierea electrochimică a cărbunilor). După o privire de ansamblu istorică este descris stadiul actual al cercetării cu privire la gazificarea cărbunilor pe cale electrochimică, modificarea cărbunilor pe cale electrochimică și degradarea electrochimică a cărbunilor, cu mecanismele respective.

COUGHLIN, R. W. și KREYSA, G., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 1, ian. 1983, p. 8—13.

E.B.

Cocsificarea unor hidrocarburi lichide în vederea obținerii de produse de carbon. Cocsificarea hidrocarburilor se face astăzi cu următoarele scopuri: obținerea unor hidrocarburi lichide și, ca produs secundar, cocs; obținerea de cocs de calitate superioară și de cantități mici de hidrocarburi lichide și gazoase; obținerea de gaze și, ca produs de cuplare, cocs. Domeniile principale de folosire a cocsului obținut prin cocsificarea hidrocarburilor lichide sînt: confecționarea de anozi bloc și Söderberg pentru industria aluminiului; confecționarea de electrozi de grafit pentru obținerea de electrooțel; carbon pentru oțeluri și industria metalurgică; cocs activ; confecționarea de plăci anodice pentru electroliza clorurilor alcaline; confecționarea de corpuri și părți de aparate din grafit; confecționarea de corpuri din grafit sintetic. Pentru obținerea acestor obiecte mai sînt necesare tratamente termice suplimentare ale cocsului și corpurilor confecționate din acesta: calcinare (1200—1400°C), ardere (800—1000°C), grafitare (pînă la 2800°C). Cel mai important proces pentru cocsificarea hidrocarburilor provenite din uleiuri minerale și cărbuni este coxificarea întîrziată. Pentru cocsificarea smoalei provenite din gudroane de cărbuni se mai folosește cocsificarea în camere orizontale. Mai trebuie menționată cocsificarea fluidă, la care — spre deosebire de cocsificarea întîrziată, unde cocsul se formează liniștit în camere — caracteristic este formarea cocsului prin pulverizarea produsului ce trebuie cocsificat, pe un suport mobil pentru cocs. Deoarece la acest din urmă proces, cantitățile de uleiuri medii și ușoare sînt mai mari decît la cocsificarea întîrziată, procentul de cocs este mai redus. Se discută mecanismul cocsificării hidrocarburilor lichide.

MARRETT, R., STADELHOFER, J. W. și MARSCH, H., Chem.-Ing.-Tech., **55**, nr. 1, ian. 1983, p. 1—7.

E.B.

Sinteza Fischer-Tropsch — Recente studii și dezvoltări. În ultimii ani au fost publicate numeroase lucrări cu privire la problemele fundamentale ale mecanismelor și catalizatorilor sintezei Fischer-Tropsch. Interesul tehnico-economic este îndreptat mai ales spre dezvoltarea unor variante ale sintezei în vederea obținerii de alchene C_2-C_4, de 1-alchene cu număr mediu și mai mare de atomi C și de ulei Diesel. Multe lucrări orientate pentru industrie se ocupă cu dezvoltarea unor catalizatori de mare selectivitate, mai ales de dependența selectivității de proprietățile catalizatorului și de condițiile de reacție. În articol, după o scurtă privire de ansamblu asupra mecanismelor de reacție discutate în prezent, se prezintă cineticile reacțiilor principale și secundare, catalizatorii și tehnica de reacție ale variantelor sintezei Fischer-Tropsch.

KÖNIG, L. și GAUBE, J., Chem.-Ing.-Tech., **55**, nr. 1, ian. 1983, p. 14—22

E.B

Prelucrarea placărilor cu zirconiu și utilizarea lor în industria chimică. Nu de mult, titanul s-a dovedit a fi un material de construcție indicat pentru numeroase medii în industria chimică și petrochimică. Recent, zirconiul este și el tot mai mult utilizat în procedee similare sau chiar mai corosive. În timp ce titanul prezintă o excelentă rezistență la coroziune în majoritatea mediilor oxidante, neutre sau tratate cu inhibitori, zirconiul este deosebit de rezistent la coroziune în apa mării, cît și în soluții conținînd cloruri sau cu caracter reducător. Zirconiul este superior multor alte metale pentru procedee în care intervin soluții alcaline concentrate, acizi organici și anorganici, cît și săruri topite. După aceste considerații, articolul descrie unul din cele mai mari aparate construite din oțel placat prin explozie cu zirconiu, și anume, un cuptor rotativ pentru calcinarea unui nămol din sulfat de zirconiu și apă. Se tratează apoi procedeul placării prin explozie, care constă în esență din realizarea unei legături metalice între două metale cu caracteristici asemănătoare sau diferite cu ajutorul unei presiuni realizate prin detonarea unui exploziv. Controlul calității legăturii prin placare prin explozie se face nedestructiv cu ultrasunete cît și prin metode destructive (probe de tracțiune, de forfecare, de încovoiere, microscopice etc.). Ultima parte a articolului se ocupă de procedeele de prelucrare a oțelurilor placate prin explozie cu zirconiu (în primul rînd de sudarea lor) și de domeniile lor de utilizare, scoțînd în evidență avantajele tehnico-economice oferite.

BAROCH, E. F., BIRD, K. W., GARRISON, O. L., LOFDAHL, C. A. și SCHÖBEL, J. D., Chem. Ind., **106**, (XXXV), nr. 2, 1983, p. 83—87.

A.W.

Recuperarea cuprului din soluții diluate. Majoritatea metodelor propuse pentru recuperarea cuprului din soluții diluate implică o treaptă intermediară de preconcentrare. Lucrarea recenzează diferitele metode folosite pentru recuperarea cuprului din soluții diluate obținute din deșeurile miniere și din alte materiale cu conținut scăzut de cupru. Sînt abordate îndeosebi căile utilizate în situațiile mai complexe cînd sînt prezente și alte metale. Sînt analizate comparativ trei metode importante, și anume: cementarea, metoda schimbătorilor de ioni și extracția cu solvenți și sînt discutate aspecte legate de instalații pilot și comerciale. De asemenea sînt discutați factorii care determină alegerea unei anumite metode: volumul soluției implicate, *p*H-ul concentrația cuprului, prezența altor metale.

SANT, B. R. și NANDI, M. M., J. Scient. Ind. Res., **41**, nr. 9, sept. 1982, p. 561—572.

T.S.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Măcinarea vopselelor în pulbere în mori speciale cu bile. Comunicarea face parte din ciclul de publicații ale autorilor care se referă la evaluarea rezultatelor măcinării unor vopsele în pulbere pe bază de rășini epoxidice și poliesterice în mori de laborator cu bile, în mediu de gaz inert sau aer, în flux. Pe baza rezultatelor cu această metodă de măcinare au fost construite aparaturi la două dimensiuni mai mari pentru a se putea observa influența măririi dimensiunilor aparatului asupra desfășurării procesului de măcinare și calității produsului finit. În principiu, aparatura este formată din dispozitivul de dozare a materiei prime, un ciclon, un filtru și un ventilator. Sînt discutate rezultatele experimentale obținute cu trei dimensiuni de mori. A fost stabilită o relație empirică între viteza gazului peste patul fluidizat și alți parametri necesari ai morii. De asemenea a fost stabilită o relație empirică pentru mărimea teoretică maximă a particulelor măcinate care părăsesc moara. Descrierea matematică a procesului de măcinare și clasare în morile cu bile cu funcționare continuă include circa 90% din influențele care participă la proces.

MATĚJIČEK, A., KAŠKA, J., EICHLER, J. și HORKY, J., Farbe Lack, **89**, nr. 1, ian. 1983, p. 9—13.

E.B.

Eșantioane de lacuri astăzi — rețete standard mîine? Tendința de a dezvolta noi cuceriri se menține accentuată în industria lacurilor. Rezultatele dezvoltărilor cunoscute dovedesc strădania de a pune la dispoziția consumatorului de lacuri substanțe de acoperire de calitate obișnuită dar cu diferite proprietăți îmbunătățite mai ales în privința cerințelor ecologice. Unele din dezvoltările care s-au reliefat sînt inovații în sensul propriu al cuvîntului. Paleta lianților nu se mai rezumă la substanțe numai organice. Intră în discuție, între altele, sucroza, polifosfazene, polisilicați, polifenilensulfuri, poliimide, poliimidine, ș.a. Seria de pigmenți și substanțe de umplutură a fost completată cu materiale analoge materiilor plastice sau cu materiale cu capilare microscopice. Tehnica solară, construcțiile și sectorul protecției anticorosive au condus la dezvoltarea unor noi produse și tehnologii. Articolul dă o privire de ansamblu asupra acestor noi dezvoltări din industria lacurilor și vopselelor.

BRUSHWELL, W., Farbe Lack, **89**, nr. 1, ian. 1983, p. 15—19.

E.B.

Reacţii secundare şi subproduse în procesul fenol/acetonă. La conversia cumenului în fenol şi acetonă, o serie de produse secundare, subproduse şi impurităţi, afectează economicitatea procesului, deoarece formarea lor micşorează randamentele. Autorii, în vederea optimizării condiţiilor de lucru, pe baza datelor din literatură şi a datelor obţinute la investigaţiilor lor, au stabilit o listă de subproduse şi impurităţi. Pentru fiecare din acestea discută mecanismele de formare, influenţa lor asupra randamentelor produselor de bază, finale, calitatea acestor produse şi condiţiile care favorizează sau reduc formarea lor. Producerea fenolului din cumen are loc prin etapele: oxidarea cumenului, concentrarea hidroperoxidului, scindarea catalizată de acid a hidroperoxidului concentrat, neutralizarea produselor rezultate de la scindarea catalizată de acid. Impurităţile şi subprodusele sînt formate în cea mai mare parte în timpul oxidării şi scindării acide şi, în măsură mai mică, în celelalte etape ale procesului. Ele fac parte, din punctul de vedere al structurii, din trei grupe: compuşi care includ în structura lor, structura aromatică a cumenului; compuşi care au în structura lor carbonilul acetonei; produse diverse.

MESSINA, G., LORENZONI, L., CAPPELLAZZO, O. şi GAMBA, A., Chim. Ind. (Milano), **65**, nr. 1, ian. 1983, p. 10—17.

E.B.

Evaluarea procedeelor de obţinere a săpunului de toaletă, cu luarea în consideraţie a necesarului de energie. Analiza procedeelor alternative ale celor trei faze tehnologice: saponificare, uscare, prelucrare şi a cheltuielilor energetice corespunzătoare arată că, în domeniul saponificării după procedeul continuu, în domeniul uscării prin procedeul atmosferic şi prin circuite de răcire, sînt posibile importante economii energetice, care, în pofida unor cheltuieli de investiţii mai mari, duc la costuri de fabricaţie mai mici şi la condiţii mai avantajoase din punct de vedere ecologic.

TILS, K. H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **109**, nr. 3, 17 febr. 1983., p. 63—68,

A.W.

MEDICAMENTE

Validarea procedurii aseptice la fabricarea produselor sterile. Distribuţia simulată în recipienţii din spaţiul steril. În conformitate cu ediţia a VIII-a revizuită a FU, în scopul extinderii testului de sterilitate efectuat pe o probă asupra întregului lot din producţie, trebuie făcute controale corespunzătoare, menite să garanteze că toate unităţile care constituie lotul au fost preparate astfel încît fiecare unitate satisface testul de sterilitate cu aceeaşi probabilitate. Pentru a realiza aceste prevederi, trebuie verificate condiţiile de mediu, aparatura şi tehnologia. O metodă, care pare să fie utilă pentru a verifica dacă aparatura şi tehnologia folosite sînt indicate din punct de vedere microbiologic, este distribuţia simulată în recipienţii din spaţiul steril. Se propun metodele operative de control, diferite după tehnologia folosită pentru fabricarea produsului steril. Fiecare metodă de control este discutată în mod critic şi se arată importanţa alegerii metodei indicate pentru prepararea mediului de cultură, cît şi importanţa calculării numărului minim de recipienţi care trebuie examinaţi spre a obţine rezultate statistic semnificative. Acest mod de control şi-a dovedit utilitatea în furnizarea unor informaţii practice privind modalităţile de curăţire şi sterilizare a materialelor şi aparaturii, caracterul adecvat al condiţiilor de lucru, riscurile de contaminare legate de fiecare tehnologie. Controlul propus prezintă şi o însemnătate didactică, deoarece permite să se arate personalului de deservire, care sînt factorii de cea mai mare influenţă asupra creşterii contaminării microbiologice accidentale.

ARECCO, D., CARAZZONE, M. şi FAVA, M., Boll. Chim. Farm., **121**, nr. 10, oct. 1982, p. 493—502.

A.W.

PETROL. PETROCHIMIE

Cu privire la separarea adsorbtivă a fracţiunii C_4 industriale, lipsită de butadienă, într-o fracţiune de hidrocarburi izo şi n-C_4. 1. Cercetări pentru adecvarea unor zeoliţi A modificaţi cu cationi de metale alcalino-pămîntoase. Scopul studiului întreprins de autori a fost alegerea unor zeoliţi de tip A care să fie adecvaţi pentru separarea eficientă a hidrocarburilor n-C_4. Aceşti zeoliţi trebuie să se caracterizeze prin excelente proprietăţi de adsorbţie şi desorbţie pentru toate hidrocarburile n-C_4, inclusiv *cis*-but-2-ena, ridicate capacităţi de străpungere şi saturare, activitatea catalitică minimă cu privire la izomerizarea butenei şi oligomerizarea izobutenei şi cantităţi minime de carbon depus. Cele mai bune rezultate au dat zeoliţii NaMgSrA cu un grad total de schimb de cationi bivalenţi între 50 şi 70%, prezenţi fiind 25—30% ioni de magneziu şi 20—45% ioni de stronţiu, mai ales zeoliţii NaMg(27—32)Sr(25—40)A. Mai sînt recomandaţi şi zeoliţii NaMgA cu grade de schimb 39—47%, preferabil 39—42%, care manifestă bune proprietăţi de adsorbţie şi desorbţie şi o tendinţă minimă de separare de carbon, dar au o activitate catalitică mai ridicate, ceea ce necesită luare de măsuri de inactivare.

SCHÖLLNER, R., ULBER, G. şi PLATZDASCH., K., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 11, noiem. 1982, p. 583—589.

E.B.

Un model de substanţe pentru modelarea matematică a hidrocracării fracţiunilor de distilare în vid a petrolului. O problemă importantă ridicată la funcţionarea instalaţiilor de hidrocracare este caracterizarea materială a materiilor prime şi produselor de transformare la hidrocracare, adică găsirea unui model de componente şi mase. Ca valori-cheie pentru caracterizarea materială a materiilor prime şi produselor de transformare de la hidrocracare au fost alese caracteristica substanţei şi caracteristica grupei de substanţe. Sînt propuse diferite funcţiuni cu privire la repartiţia produselor de hidrocracare peste cele două caracteristici. Ca aplicare a modelului matematic propus se calculează consumul de hidrogen în timpul hidrocracării.

LAUX, H., Chem. Tech., **35**, nr. 1, ian. 1983, p. 8—11.

E.B.

Hidrogenarea în două trepte a păcurii împreună cu huilă. Autorul a efectuat un studiu sistematic cu privire la hidrogenarea în acelaşi timp a păcurii şi huilei. Concomitent a urmărit găsirea unei soluţii tehnologice şi aparative care să permită hidrocracarea în aceeaşi instalaţie atît a păcurii ca atare, cît şi împreună cu huilă. În acest din urmă caz, din aceeaşi cantitate de păcură se obţin circa 40% mai mult carburant decît la hidrocracarea numai a păcurii. Este descris procesul în două trepte de hidrogenare a unor amestecuri de păcură-huilă şi sînt prezentate bilanţurile de materiale, proprietăţile fizice şi chimice ale benzinei şi uleiului Diesel obţinuţi.

KOTOWSKI, W., Chem. Tech., **35**, nr. 1, ian. 1983, p. 22—23.

E.B.

COROZIUNE

Despre influenţa stării de curgere pe discuri rotative asupra coroziunii în apa de mare a suprafeţelor de oţel zincate şi nezincate. Articolul tratează diferenţele evidente în repartiţia punctelor de atac prin coroziune a unor discuri de oţel zincate şi nezincate, care se rotesc cu 1435 min^{-1}. Aceste diferenţe s-au manifestat şi între discurile zincate pe cale ignee faţă de cele zincate prin pulverizare şi se explică prin aceea că, la primele, fazele de aliere Fe—Zn succesive sînt tot mai nobile, iar faza mai puţin nobilă o protejează pe cea mai nobilă, în timp ce la pulverizare are loc o difuziune a fierului în stratul aplicat anterior. Se discută de asemenea, influenţa asupra coroziunii a curgerii laminare respectiv turbulente şi a elementelor de aerare asfel formate. Se poate stabili o relaţie semicantitativă între rezultatele acestor experienţe şi coroziunea conductelor din oţel zincat pentru transportul apei de mare.

BÖHM, D., Korrosion, **14**, nr. 1, 1983, p. 3—18.

Tîrgul de la Leipzig

Republica Democrată Germană

4-10.9.1983

CHIMIA SUB SEMNUL MICROELECTRONICII

La tîrgul de toamnă de la Leipzig, 1983, chimia, ca și toate celelalte ramuri tehnice, va fi subordonată temei principale: „Eficiența programată prin microelectronică".

Anunțarea participării expozanților și informațiile privind produsele prevăzute a fi expuse dovedesc interesul întreprinderilor din 22 de țări pentru această temă.

Pe o suprafață de aproximativ 20 000 m² va fi prezentată influența microelectronicii asupra pregătirii procesului de producție, asupra procesului de producție în sine, ca și asupra produsului acestei ramuri industriale.

Programul de conferințe tehnico-științifice prezintă avantajele utilizării microelectronicii. La standurile tîrgului, informațiile tehnice sînt îmbinate cu demonstrații practice. În centrul acestui program de manifestări va sta simpozionul internațional „Aplicarea microelectronicii la mașini de prelucrat și instalații de înaltă productivitate" care va avea loc între 5—7 septembrie 1983.

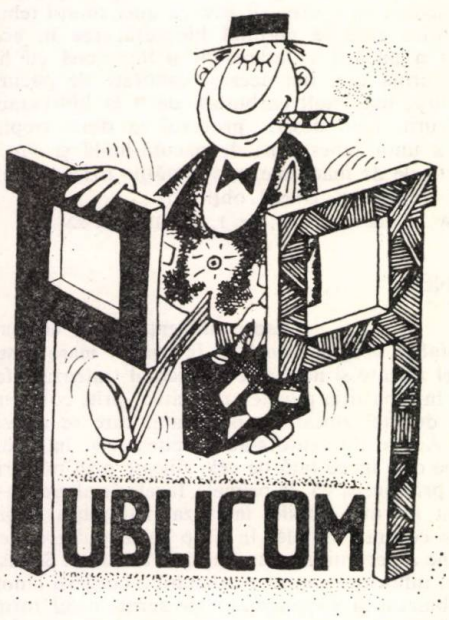
Tîrgul merită să fie vizitat!

Legitimații de intrare și informații puteți obține de la ONT Carpați sau de la Secția comercială de pe lîngă ambasada RDG în R.S. România.

Str. Dumbrava Roșie nr. 4, București.

ONT Carpați organizează excursii pentru grupe de experți cu participare gratuită la demonstrațiile și conferințele de specialitate.

PUBLICOM



If you want to enter the Romanian market, do it the right way!

We create, organize and carry out for you:

- Symposiums
- Conferences
- Technical demonstrations
- Mobile exhibitions
- Specialized exhibitions
- Direct-mail campaigns
- Radio, television, press and outdoor advertising campaigns

AGENȚIE DE PUBLICITATE PENTRU COMERȚ EXTERIOR

And if there's anything else we can do for you, just name it.

We'll be glad to see you or hear from you.

FOREIGN TRADE PUBLICITY AGENCY

PUBLICOM

FOREIGN TRADE PUBLICITY AGENCY

22, N. Bălcescu Blvd. P.O. Box 875. R 70122 Bucharest, Romania

Tel: 14 75 35. Telex 011 374 camrom. Cables: Publicom Bucharest

Urmare din nr. 5

Indicatori tehnico-economici '80

51. *CAUCIUCUL cis-POLIBUTADIENIC*

a. **Procedeul Japan Synthetic Rubber**

Acest procedeu permite obținerea cauciucului *cis*-polibutadienic prin polimerizarea butadienei, în prezența unui catalizator pe bază de nichel.

Înainte de a fi introdusă în reactorul de polimerizare, butadiena este supusă unui proces de uscare, într-o primă coloană de purificare, și apoi este distilată, într-o a doua coloană de purificare, pe această cale eliminîndu-se impuritățile grele, care pot întîrzia sau inhiba procesul de polimerizare. Solventul folosit în procesul de polimerizare este pregătit în mod similar, respectiv uscat într-o primă coloană de purificare și distilat într-o a doua coloană, pentru eliminarea impurităților grele.

Soluția de catalizatori este preparată prin dizolvarea componentelor (inclusiv compusul de nichel) în solvent și omogenizarea amestecului rezultat, prin amestecare. Această soluție se adaugă în masa de solvent introdusă în reactorul de polimerizare, unde se introduce și butadiena purificată. Sub amestecare continuă, polimerizarea este astfel inițiată în soluție, pe măsura trecerii timpului soluția devenind tot mai vîscoasă. Reactorul de polimerizare este astfel construit, încît, prin creșterea viscozității masei de reacție, nu apar dificultăți la amestecarea acesteia sau preluarea căldurii de reacție.

Cînd procesul de polimerizare este considerat terminat (în funcție de gradul de polimerizare dorit), se adaugă în masa de reacție un aditiv pentru oprirea continuării polimerizării și un antioxidant. Apoi, soluția de cauciuc rezultată este introdusă într-un rezervor tampon, unde este omogenizată. Dacă se urmărește introducerea de ulei în soluția de cauciuc, aceasta se face înainte de omogenizarea finală.

După omogenizare, soluția de cauciuc este trimisă la o coloană de stripare cu vapori de apă, pentru eliminarea solventului și a butadienei nereacționate, care se recirculă.

Pasta de cauciuc polibutadienic este trecută printr-un separator, care reține particulele de cauciuc. Acestea sînt în continuare deshidratate, uscate și apoi balotate.

Cauciucul *cis*-polibutadienic rezultat prezintă proprietăți deosebite la temperaturi joase, o rezistență superioară la abraziune și se prelucrează în condiții foarte bune.

Procedeul descris a fost aplicat în 3 instalații industriale (Japonia, R. F. Germania și Coreea), în Italia fiind în curs de construcție o a patra instalație.

b. **Procedeul Phillips Petroleum**

Acest procedeu permite obținerea cauciucului *cis*-polibutadienic, prin polimerizarea în soluție a butadienei.

Procedeul cuprinde următoarele 4 faze:

- purificarea butadienei și a solventului;
- reacția și concentrarea;
- compoundarea și eliminarea solventului;
- uscarea și ambalarea.

În prima fază, butadiena, avînd un conținut redus în acetilene și în alți compuși polari, care pot otrăvi catalizatorul, este uscată prin fracționare și apoi amestecată cu solventul, care a fost, de asemenea, uscat prin fracționare.

Apoi, amestecului proaspăt de butadienă și de solvent i se adaugă amestecul de butadienă și solvent, de la faza de concentrare, precum și soluții de catalizator, în cantități controlate, înaintea introducerii acestuia în reactorul de polimerizare. Raportul dintre butadienă și solvent este astfel stabilit, încît soluția de polimer rezultată să aibă o viscozitate care să permită folosirea de reactoare convenționale.

Pentru asigurarea timpului necesar polimerizării, masa de reacție este trecută succesiv printr-un grup de reactoare montate în serie. Butadiena nereacționată și o parte din solvent sînt eliminate din soluția de polimer în instalația de concentrare, înainte ca soluția de polimer să fie supusă compoundării.

La ieșirea din ultimul reactor de polimerizare, soluției de cauciuc i se adaugă un agent, pentru oprirea polimerizării, precum și un antioxidant.

După compoundare, soluția de polimer este supusă unei stripări cu aburi, care are ca principal scop eliminarea solventului. Apa rezultată din condensul aburului folosit la stripare este refolosită. Suspensia de cauciuc în apă este supusă separării iar granulele ude de cauciuc sînt uscate prin extrudare. După uscare, granulele sînt supuse balotării și apoi ambalate.

Gradul global de conversie al butadienei la cauciuc polibutadienic este de peste 98%.

Procedeul descris este aplicat industrial în șapte instalații, cu o capacitate totală de producție de 325 000 t/an, amplasate în Franța, R. F. Germania, Italia și Japonia.

52. *POLIBUTENA –*

Procedeul Cosden

Procedeul permite obținerea de polibutenă (poliizobutilenă) lichidă dintr-un amestec de hidrocarburi C_4 conținînd, în principal, izobutilenă.

Polibutena poate rezulta prin acest procedeu într-o gamă largă de sortimente, cu greutăți moleculare de 340–2700.

Ca materie primă, în acest procedeu se folosește o fracțiune alcătuită dintr-un amestec de olefine și parafine C_4 provenită din procese de cracare sau de hidrogenare. Dacă fracțiunea disponibilă conține și hidrocarburi C_3 și C_5 acestea se pot separa printr-o distilare preliminară astfel încît conținutul în astfel de hidrocarburi a fracțiunii C_4 supusă polimerizării să fie minime. De asemenea, fracțiunea C_4 folosită ca materie primă trebuie să aibă un conținut redus în compuși ai sulfului și în apă, motiv pentru care această fracțiune este, de obicei, tratată, în prealabil, pentru eliminarea mercaptanilor, apoi spălată cu apă și apoi uscată prin distilare. După această prelucrare preliminară, fracțiunea C_4 este introdusă în reactorul de polimerizare, unde are loc o polimerizare în fază lichidă. Drept catalizator, se folosește clorura de aluminiu, care este adăugată continuu, sub formă de șlam. Căldura de reacție este eliminată din reactor, cu ajutorul unei pompe de căldură.

În procesul de polimerizare, izobutilena polimerizează preferențial, urmată de normal butene care polimerizează, de asemenea.

Controlul proprietăților polimerului final se face pe parcursul procesului, prin controlul temperaturii din reactorul de polimerizare și a concentrației catalizatorului.

Eliminarea catalizatorului după terminarea reacției de polimerizare se realizează prin spălarea polimerului cu o soluție alcalină, urmată de spălarea cu apă.

După spălare, masa de reacție conținînd hidrocarburi C_4, polibutenă și polimeri inferiori este supusă separării care decurge în 3 faze: în prima fază, butanii și butenele nereacționate se separă, prin distilare sub presiune. Fracțiunea ce se separă pe la partea superioară a coloanei de distilare este lipsită total de polimeri și poate fi utilizată ca materie primă pentru alchilare.

Dacă fracțiunea C_4 supusă polimerizării este bogată în izobutilenă, o parte din fracțiunea ce se separă pe la partea superioară a coloanei de distilare (coloana de debutanizare) este reciclată în reactor.

Produsele care se separă pe la baza acestei coloane, conținînd în principal polibutenă, sînt expandate la presiune atmosferică, pentru eliminarea polimerilor ușori, cu punct de fierbere redus, și a urmelor de butan.

În final, polimerul rezultat este purificat printr-o stripare sub vid, pentru aducerea lui la vîscozitatea dorită.

Polibutena rezultată este folosită la fabricarea adaosurilor necesare garniturilor și altor materiale de etanșare, ca aditiv la uleiuri și la fabricarea unor adezivi. Procedeul descris este utilizat industrial în 7 instalații, a 8-a fiind în construcție.

53. *POLIETILENTEREFTALATUL* —

Procedeul Inventa

Acest procedeu permite obținerea polietilentereftalatului din etilenglicol și acid tereftalic sau dimetiltereftalat.

Procedeul Inventa poate decurge în două variante și anume: în varianta discontinuă și în varianta continuă.

În varianta discontinuă, procesul decurge în două faze: în prima fază cei 2 monomeri, etilenglicolul și acidul tereftalic (dimetiltereftalatul), sînt transformați într-un precondensat, cu greutate moleculară mică, prin esterificare (transesterificare), iar în a doua fază, printr-o reacție de policondensare, rezultă un polimer liniar, cu greutate moleculară mare.

Procesul de esterificare (transesterificare) are loc la presiunea atmosferică și subprodusul rezultat din reactor, apa (metanolul), este separat de vaporii de etilenglicol, cu ajutorul unei coloane de distilare cu reflux, cu mai multe trepte.

Prepolimerul rezultat este trecut printr-un filtru și apoi i se adaugă catalizator, stabilizatori și aditivi. Reacția de policondensare decurge în condiții controlate de temperatură, sub un vid înaintat, vaporii de etilenglicol contaminați cu oligomeri fiind separați cu ajutorul unui sistem special de condensare.

Cînd polimerul a atins gradul de polimerizare dorit, vacuumul este înlăturat cu ajutorul unui curent de azot pur. Polimerul în stare topită este extrus în șuvițe și tăiat în porțiuni mici, sub un strat protector de apă rece. Aceste șuvițe sînt depozitate și uscate cu ajutorul unui curent de aer cald. Capacitatea unei linii de polimerizare este de pînă la 25 t/zi.

În varianta continuă, sînt aplicate aceleași principii pentru policondensarea continuă a esterului și pentru obținerea continuă a șuvițelor de poliesteri sau a topiturii, destinate filării, capacitatea liniilor variind între 30/120 t/zi. Instalația de bază poate fi echipată cu instalații adiționale, de distilare și recuperare a etilenglicolului, precum și pentru reciclarea deșeurilor de polimeri.

Procedeul descris este aplicat industrial în peste 50 de instalații, amplasate în Bulgaria, Anglia, India, Indonezia, Irlanda, Japonia, Luxemburg, Nigeria, Pakistan, Africa de Sud, Elveția, Tailanda, Turcia și Venezuela, capacitatea totală de producție a acestora depășind 350 000 t/an.

54. *POLIETILENA DE DENSITATE MICĂ*

a. **Procedeul ANIC**

Acest procedeu permite obținerea polietilenei de densitate mică prin polimerizarea etilenei la presiuni ridicate, într-un reactor tubular. Procedeul constă în comprimarea etilenei proaspete, la presiuni de 200—300 at, cu ajutorul unui compresor multiplu, împreună cu etilena ce provine din circuitul de recirculare de joasă presiune și care conține și inițiatorul de polimerizare. După amestecarea cu oxigen și cu etilena reciclată ce provine din circuitul de presiune intermediară, gazele sînt comprimate, în continuare, la presiuni de 2000—2600 at, cu ajutorul unui supercompresor. După această ultimă treaptă de comprimare, ele sînt introduse împreună cu mici cantități de peroxizi într-un reactor tubular, prevăzut cu manta, unde are loc polimerizarea etilenei. Căldura de reacție este recuperată prin spațiul intertubular al reactorului, sub formă de abur de joasă presiune.

Amestecul de etilenă — polietilenă rezultat din reactor este expandat cu ajutorul unei valve speciale, care permite separarea polietilenei formate, de etilena nereacționată. Aceasta din urmă este răcită și, după o purificare prealabilă, pentru separarea polimerilor inferiori, este reintrodusă prin sucțiune și supercomprimare. Polietilena rezultată este decomprimată, în continuare, la o presiune mai joasă, pentru a se ușura evacuarea etilenei dizolvată în masa de polimeri. Gazul dizolvat este răcit, după separare, și apoi purificat de polimerii inferiori, înainte de a fi reciclat prin compresorul multiplu. Polietilena astfel degazată este granulată cu ajutorul unui extruder, în care se introduc, în cantități controlate cu ajutorul unor pompe dozatoare, antioxidanți și agenți de alunecare. Granulele de polimeri sînt apoi uscate și introduse într-un siloz. De aici, granulele sînt trimise la o instalație de amestecare, în care i se adaugă polimerului aditivii necesari finisării produsului și apoi se supune ambalării.

Procedeul descris permite obținerea unei game largi de sortimente, cu grade de polimerizare diferite, aceste variații sortimentale realizîndu-se prin modificarea condițiilor de polimerizare și a cantităților de catalizatori folosite. Pentru polietilena destinată filmelor de calitate superioară, nu se recirculă polimerii intermediari separați. Consumurile specifice pe tona de polietilenă granulată și finisată sînt următoarele:

— etilena (99,9% vol), t	1,01
— energie electrică, kWh	800—850
— abur de 25 at, kg	150
— apă de răcire ($\Delta T = 10°C$), m^3	130
— apă tehnologică, m^3	0,65
— catalizatori și chimicale, $	4—15
— abur recuperat de 4 at, t,	8

Acest procedeu a fost industrializat în Italia, în 4 linii tehnologice, cu o capacitate de producție totală de 245 000 t/an (din care o linie de 90 000 t/an și o linie de 100 000 t/an) precum și în alte 4 linii tehnologice în afara Italiei, totalizînd o capacitate de producție de 168 000 t/an.

b. Procedeul Arco

Acest procedeu permite obținerea polietilenei de densitate mică și a copolimerilor acesteia, folosind, ca inițiatori de polimerizare, radicali liberi, la presiuni ridicate (1800—3000 at), în reactoare tubulare.

În acest procedeu, etilena proaspătă, la o concentrație de minim 99,8%, este amestecată cu etilena reciclată de joasă presiune, după ce aceasta a fost în prealabil purificată. În amestec se introduc și inițiatorii de polimerizare și, apoi, amestecul este comprimat la 300 at. La această presiune, etilena proaspătă este amestecată cu etilena reciclată din circuitul de înaltă presiune și, apoi, comprimată la presiunea de polimerizare, cu ajutorul unui supercompresor, înainte de a fi introdusă în reactor, în care, o parte din ea polimerizează. Gradul de conversie a etilenei în polietilenă variază între 23 și 26%, în funcție de tipul de polimer obținut.

După ce se evacuează din reactor, amestecul de etilenă și polietilenă este expandat și introdus printr-un prim separator de înaltă presiune și apoi este expandat, în continuare, și este trecut printr-un alt separator de joasă presiune, din care etilena colectată, după ce este purificată de polimeri, este introdusă în compresor, pentru reciclare.

Polietilena care se separă este trecută printr-un extruder, pentru granulare, este răcită și depozitată.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de polietilenă de mică densitate variază în limitele de mai jos, în funcție de sortul de polietilenă fabricat:

— etilenă, kg	1020—1050;
— abur de 35 at, kg	600—1000;
— abur de 7 at debitat, kg	600—1000;
— apă de răcire, m^3	150—180
— energie electrică, kWh	1155—1397.

Procedeul Arco este aplicat într-o instalație, amplasată în Texas, cu o capacitate de producție de 180 000 t/an, iar licența pentru utilizarea lui s-a acordat atît în Italia, cît și în Argentina.

(Continuare în nr. 7)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 21 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304.

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de Invenție

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL $H_3^{®}$ — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH
CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 15 60 51 • Telex: 011184, 011697 • P.O.B.: 1—74 • Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — Romania